

APR 13 1938

LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE
UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie
und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mit-
wirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD

(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Einladung zur XII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Stuttgart	253	Koets, P., und H. R. Kruyt (Utrecht), Bemerkungen über die Hydratation hydrophiler Kolloide, insbesondere der polymeren Kohlenhydrate.	315
Sauer, E., und W. Gussmann (Stuttgart), Über die Messung der Benetzungsgeschwindigkeit von Farbkörpern (mit 18 Abb.)	253	Lottermoser, A., u. R. Stendel (Dresden), Über den Einfluß oberflächenaktiver Anionen und Kationen auf Halogensilbersole und photographische Emulsionen. I. (mit 10 Abb.)	319
Manegold, E. (Dresden), Über Kapillarsysteme, XIX/8. Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe [Experimenteller Teil] (mit 5 Abb.)	269	Pauli, Wo., J. u. St. Szper (Wien), Vergleichende elektrochemische Untersuchungen an einigen hochgereinigten lyophilen Selen, V. Dextrin und lösliche Stärke (mit 5 Abb.)	335
Sartorius, F. (Göttingen), Größere Leistungen der Membranfilter durch poröse Filterplatten	303	Sakurada, I. (Kioto), Genügt eine einzige Konstante für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von hochpolymeren Verbindungen?	345
Angelescu, E., und V. Ciortan (Bukarest), Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen-Kresol-Wasser, III. Die Viskosität der Lösungen von Seifengemischen in Gegenwart von Kresolen [o, m, p] (mit 9 Abb.)	304		
Krause, A., u. E. Borzeszkowski (Posen), Die osmotische Theorie der Alterung von Metallhydroxydgelen am Beispiel des röntgenographisch amorphen Eisen (III)-hydroxyds. Die Hemmung der Alterung durch Verhinderung der Wasserabgabe und Erhaltung des Gelturgors. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde, XL	312		

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Hoffmann, E. (Wien), Herstellung, Eigenschaften und Korngrößebestimmung mineralischer Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung des Graphits. I. Teil (mit 8 Abb.)	351
--	-----

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Referate:

I. Grenzschichtforschung	362
II. Film- und Fadenforschung	363
III. Kolloidforschung	363
IV. Methoden, Apparate und Analyse	367
VI. Biochemie und Medizin	369
VII. Technische Kolloidforschung	371

Bücherbesprechungen 375

Patent-Teil:

Wagner, W. (Wien), Zusammenfassen- der Bericht über die Fortschritte der Glasverspiegelung ab 1930	378
--	-----

Die nächsten Hefte der „**Kolloid-Zeitschrift**“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

- | | |
|---|--|
| <p>Hermans, P. H., Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose, IV.</p> <p>Przyłocki, St. J. v., Versuch einer Klassifikation der biologischen Kolloide. II. Teil. Analyse und Bestimmung der Bindungsarten.</p> <p>Otto, G., Neue Wege und Verfahren in der Lederfärberei.</p> <p>Riedel, W., Über ein Tropfen-Phänomen.</p> <p>Lottermoser, A., und R. Steudel, Über den Einfluß oberflächenaktiver Anionen und Kationen auf Halogensilbersole und photographische Emulsionen, II.</p> <p>Hoffmann, E., Die Herstellung kolloider Präparate anorganischer Stoffe mit Hilfe hydrophiler Kolloide (Schuttkolloide).</p> <p>Katsurai, T., Über ein durch Zerreiben von Ferro- und Ferrisalz entstandenes Gel.</p> | <p>Valentiner, S., Adhäsionsenergiebestimmungen und eine Betrachtung über die Möglichkeit der Bildung einer Sammlerkennziffer. (Ein Beitrag zur Schaumschwimmaufbereitung.)</p> <p>Ostwald, Wo., und H. Erbring, Zur Dynamik gewisser Flüssigkeitsbewegungen in Kapillarsystemen (Lloyd-Effekt).</p> <p>Krczil, Fr., Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe.</p> <p>Neuschul, P., Pharmazeutische Industrie und Kolloidchemie, IV. (Ein Überblick über die kolloidchemisch bedeutungsvollen pharmazeutischen Patente aus den Jahren 1934 und 1935.</p> <p>Vogl, H., Die neuere Kunststoffchemie im Lichte der Kolloidforschung. (An Hand der neuesten Patentliteratur.)</p> <p>Harders-Steinhäuser, M., Polarisationsoptische Erforschung der Struktur des Zahnschmelzes. Ein Sammelbericht.</p> |
|---|--|

Die nächsten Hefte der „**Kolloid-Beihefte**“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

- | | |
|--|---|
| <p>Schramek, W., u. Rümmler, Substantivität einiger Benzidinfarbstoffe u. benzinähnlicher Farbstoffe.</p> <p>Manegold, E., und Lindemann, Kapillarsysteme XII/5. Zylindrische Kugelschrauben beliebiger Zähigkeit.</p> <p>Manegold, E., Kapillarsysteme XII/6. Zur Kennzeichnung des Schraubengelenkes in sich durchdringenden zylindrischen und elliptischen Schrauben.</p> | <p>Bungenberg de Jong und Teunissen, Negative, nicht amphotere Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte. I.</p> <p>Samec, M., und M. Blinc, Ergebnisse der Stärkelforschung (I. Kapitel).</p> <p>Spychalski, R., Das kolloide Silber. I. Ultramikroskopie, Art und Zerteilungsgrad.</p> |
|--|---|

Die „**Kolloid-Zeitschrift**“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—**. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „**Kolloid-Zeitschrift**“ zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung**. — Die „**Kolloid-Zeitschrift**“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. erbitte direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.**

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Wien 156672, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C1, Thomasiusstr. 2, III**, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Der Vorstand der **Kolloid-Gesellschaft** ladet die Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur

XII. Hauptversammlung in Stuttgart am 16. und 17. September 1938

also unmittelbar vor der

Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Stuttgart

Hauptthema:

Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme

Einzelheiten des Programms folgen in den nächsten Heften der Kolloid-Zeitschrift

Über die Messung der Benetzungsgeschwindigkeit von Farbkörpern

Von **E. Sauer und W. Gussmann**.¹⁾

(Aus der Abteilung für technische Kolloidchemie des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.) (Eingegangen am 24. Januar 1938.)

Anstrichfarben sind disperse Systeme, die sich aus dem Farbkörper als disperse Phase und dem Bindemittel als flüssige Phase zusammensetzen. Als Farbkörper dienen anorganische Farben oder auf Substrate unlöslich niedergeschlagene organische Farbstoffe, als Bindemittel Ole, Harzlösungen, Zelluloseester, wässrige Lösungen von Leim, Kasein u. a.

Bei der Mischung des Farbkörpers mit einer Flüssigkeit wässriger oder ölicher Art wird ersterer gemäß den herrschenden physikalisch-chemischen Bedingungen benetzt. Arbeit und Zeit für die Anreibung der Farbe, der Grad der Dispergierung, das Absetzen der Farbe, Flüssigkeitsbedarf, Konsistenz, Streichbarkeit, ebenso Beschaffenheit und Haltbarkeit des Anstrichfilms hängen weitgehend von den bei der Benetzung herrschenden Kräften ab.

Eine Erkenntnis der letzteren müßte daher wertvolle Aufschlüsse für die Beurteilung der Eigenschaften von Pigmenten liefern.

¹⁾ Herrn Prof. Dr. Hans Wagner, Stuttgart, danken wir für wertvolle Anregungen bei Ausführung der Arbeit.

Benetzung liegt vor, wenn ein fester Körper mit einer dünnen Schicht einer Flüssigkeit überzogen ist. Taucht ein fester Körper in eine Flüssigkeit ein, so bildet sich eine Grenzlinie aus, in welcher die feste, flüssige und gasförmige Phase aneinanderstoßen. Jeder Punkt dieser Grenzlinie steht unter dem Einfluß der Oberflächenkräfte, die in den drei Grenzflächen wirksam sind. Das Verhältnis dieser Kräfte zueinander ist für den Grad der Benetzbarkeit ausschlaggebend.

Wesentlich komplizierter liegen die Vorgänge der Benetzung, wenn die Grenzfläche zwischen festem Stoff und Flüssigkeit bzw. Gasphase nicht eine einfach begrenzte Fläche darstellt, sondern vielmehr der feste Stoff in fein verteiltem Zustand vorliegt.

Bei der Benetzung eines festen Stoffes in Form eines gehäuften Pulvers werden bei Zutritt einer Flüssigkeit nicht nur die einzelnen Körner mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht überzogen, vielmehr auch die Kapillarräume zwischen den Körnern von Flüssigkeit erfüllt. Benetzung und Kapillarwirkung lassen sich daher nicht voneinander trennen.

Ein locker aufgeschichtetes Pulver bildet ein System von vertikalen und nicht vertikalen Kapillaren. Diese beeinflussen je nach ihrer, im wesentlichen von der chemischen und physikalischen Konstitution der Substanz abhängigen Form den Eintritt der Flüssigkeit und den Austritt der Luft aus ihren Hohlräumen²⁾. Es handelt sich bei den Pulvern um einen Verdrängungsvorgang, der zunächst nur dann möglich ist, wenn die Flüssigkeit sich auf dem festen Stoff auch dann ausbreitet, d. h. ihn benetzt, wenn er von äußeren Flächen begrenzt, nicht in kapillardurchsetztem Zustand vorliegt. Auch bei Berührung von trockenen Pulvern mit Flüssigkeiten spricht man von Benetzung. Ob nun die Benetzung eines Pulvers tatsächlich erfolgt, bestimmen dieselben Ursachen, die den Vorgang der Füllung einer Kapillare regeln, d. h. Lage, Öffnung, Querschnitt, überhaupt der ganze Verlauf der Kapillaren, ferner die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Der Flüssigkeitsaufstieg vollzieht sich nach Schultze folgendermaßen: Zuerst erfolgt rasches Auffüllen der senkrechten Kapillaren, dann werden auch die seitlich verzweigten Kapillaräste gefüllt, wodurch eine Verzögerung der Flüssigkeitsaufnahme eintritt.

Die Geschwindigkeit des Aufstiegs ein und derselben Flüssigkeit in Pulvern verschiedener Art ist einerseits abhängig von der jeweiligen Entfernung vom Endzustand, ferner von der Größe, Form und Lage der Kapillaren, die durch die morphologischen Eigenschaften der Pulverteilchen, Korngröße, Kornform, Rauheit der Pulveroberfläche, sowie Schichtungsart und Packungsdichte bedingt sind. Andererseits wird jedoch die Aufnahmegeschwindigkeit durch die Benetzbarkeit des Pulvers, d. h. durch die spezifischen von der Pulveroberfläche ausgehenden Kräfte in hohem Maße mitbestimmt.

Demzufolge müssen Stoffe gleicher chemischer Beschaffenheit annähernd dieselbe Benetzungsgeschwindigkeit aufweisen, vorausgesetzt, daß es möglich ist, sie so zu schichten oder zu formen, daß der Einfluß der kapillaren Wirkungen auf ein Mindestmaß herabgedrückt werden kann und damit der Einfluß der chemischen Beschaffenheit der Pulver also die spezifische Benetzbarkeit vorwiegend die Größe der Sauggeschwindigkeit bestimmt.

Die einwandfreie Messung der Benetzungsgeschwindigkeit von Pulvern bietet erhebliche Schwierigkeiten. Diese sind einerseits darin begründet, daß die Dichte der Lagerung des Pulvers

stark von Zufälligkeiten abhängig ist und andererseits für die fortschreitende Flüssigkeitsaufnahme ein zuverlässiges Verfahren der Messung nicht besteht.

Bezüglich der äußeren Formgebung bei der Messung bestehen folgende Möglichkeiten:

1. Loses Aufschichten des Pulvers mit natürlichem Böschungswinkel.
2. Einfüllen in ein zylindrisches, senkrecht stehendes Rohr.
3. Herstellung eines regelmäßig geformten Preßkörpers.

Bei 1. erscheint die äußere Begrenzung des Versuchskörpers zu unbestimmt. Bei 2. wird die Benetzung der Rohrwandung einen starken Einfluß ausüben. Bei 3. kann durch Anwendung starker Drucke der ursprüngliche Teilchenaufbau gestört werden.

Sämtliche Möglichkeiten wurden durch Vorversuche eingehend geprüft. Bei den weiteren Versuchen wurde von der Anordnung nach 1. und 3. Gebrauch gemacht.

Für die Messung der Flüssigkeitsaufnahme wurde eine Apparatur verwendet, wie sie in ähnlicher Form von anderen Forschern schon gebraucht wurde. Die von uns benützte Anordnung lehnt sich im Prinzip an diejenige von Freundlich, Enslin und Lindau an (siehe Fig. 1).

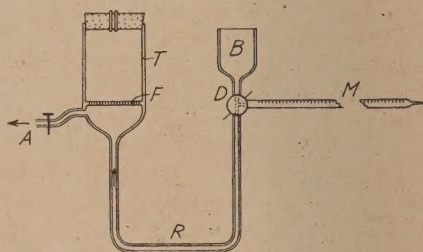


Fig. 1

Zur Aufnahme des zu untersuchenden Materials dient ein Glasfiliertiegel T (Jena G 2), der durch das Rohr R und den Dreiweghahn D mit dem kalibrierten Meßrohr M verbunden ist. Dieses muß mit der Filterplatte F des Tiegels in einer Horizontalen liegen. Unterhalb der Filterplatte befindet sich das Abflußrohr A mit Hahn, der beim Füllen des Apparates benützt wird. Der Tiegel wird oben mit einem Gummistopfen verschlossen, durch welchen eine Kapillare führt, um den Druckausgleich nach außen zu ermöglichen. Das Meßrohr M ist am einen Ende ebenfalls zu einer Kapillaren ausgezogen, so daß ein Verdunsten von Flüssigkeit auch während tage-

²⁾ Schultze, Kolloid-Z. 35, 76 (1924); 37, 10 (1925); 40, 12 (1926).

langer Versuche nicht stattfinden kann. Zur Füllung des Apparates mit Flüssigkeit verbindet man zuerst den Behälter B durch den Dreiwegehahn D mit dem Tiegel. Die dabei über die Filterplatte hochgestiegene Flüssigkeit läßt man durch Rohr A abfließen, so daß sich stets dasselbe Flüssigkeitsniveau einstellt; dann stellt man die Verbindung zwischen Behälter und Meßrohr her und füllt auch dieses vollständig. Nun wird der Hahn D so eingestellt, daß M mit dem Tiegel verbunden ist. Um das Verschmutzen der rauhen Filterplatte zu vermeiden und um eine für sämtliche Versuche gleichartige und vollständige Flüssigkeitsübertragung von der Fritte auf das Pulver zu erzielen, wurde zu jedem Versuch ein genau passendes Scheibchen von sehr grobporigem Filtrierpapier auf die Fritte gelegt. Dieses saugt sich in wenigen Sekunden mit Flüssigkeit voll, so daß keine Behinderung in der Flüssigkeitsübertragung eintreten und daraus also kein Meßfehler entstehen kann. Nachdem das Meßrohr wieder nachgefüllt ist, kann die Messung beginnen.

Da eine möglichst gleichartige Lagerung des Pulvers auf der Fritte für die Reproduzierbarkeit der Versuche unbedingt notwendig ist, wurde das Pulver mittels eines kleinen Trichters in den Apparat gebracht, so daß das Material immer aus gleicher Höhe herabfiel. Der Trichter war mit einem Stopfen verschlossen, den man beim Beginn der Messung entfernte, wobei das herabfallende Pulver sich auf der Platte kegelförmig anhäuft. Zur Abgrenzung der Berührungsfläche auf der Fritte diente ein kurzer Stahlrohrabschnitt, wie er auch für die später beschriebenen Versuche mit Preßkörpern gebraucht wurde.

Bei den Messungen mit erhöhter Packungsdichte wurde in folgender Weise verfahren: Die zu messenden Pulver wurden in das oben erwähnte, beiderseitig offene Stahlrohr zu einem zylindrischen Körper von geringer Höhe gepreßt. Zu diesem Zweck wurde das Rohr auf eine glatt polierte Metallplatte gesetzt, das Pulver eingefüllt und mit einem genau in das Rohr passenden Stempel zusammengedrückt. Zur Erzeugung des Druckes wurde eine hydraulische Presse mit Manometer, welches die genaue Einstellung und Konstanthaltung eines bestimmten Druckes ermöglichte, verwendet. Nach Einwirkung des Druckes während drei Minuten wurde der Stempel entfernt. Das Rohr ist jetzt an der einen Seite durch eine ebene Platte des Materials abgeschlossen, die genau mit dem unteren Rande des Rohres abschneidet. Beim Abnehmen des Rohres von der untergelegten Metallplatte war

darauf zu achten, daß an dieser nichts von dem Pulver haftete, da die Beschaffenheit der unteren Fläche die Anfangsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme stark beeinflusst. Man setzte nun das Rohr mit dem Preßkörper auf die mit Flüssigkeit durchtränkte Filterplatte bzw. das darauf liegende Filtrierpapier-Blättchen, das bei diesen Versuchen unbedingt notwendig war, da sich die Übertragung der Flüssigkeit von der grobkörnigen, rauhen Oberfläche der Fritte auf die außerordentlich glatte Pulverfläche nur sehr ungleichmäßig vollzog. Fig. 2 zeigt den Tiegel mit eingesetztem Stahlrohrabschnitt und eingepreßtem Material.

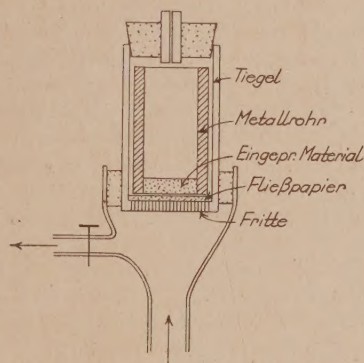


Fig. 2

Da der Zeitraum zwischen Einbringen des Versuchsmaterials und dem Beginn der Saugwirkung bei den einzelnen Pigmenten recht verschieden war, wurde als Versuchsanfang einheitlich der Zeitpunkt der beginnenden Bewegung des Flüssigkeitsfadens in der Meßkapillare festgelegt. Nun wurde die aufgenommene Flüssigkeitsmenge in bestimmten Zeitabständen abgelesen, bis ein konstanter Endwert erreicht war. Die Einteilung des Meßrohres war so gehalten, daß ein Betrag von 0,005 ccm noch genau abzulesen war. Die Messungen müssen in einem möglichst thermokonstanten Raum ausgeführt werden.

Abhängigkeit der Flüssigkeitsaufnahme von den morphologischen Eigenschaften der Pulver.

Es ist zunächst von Wichtigkeit, bei der Geschwindigkeit der Aufsaugung von Flüssigkeiten durch Pulver je den Anteil der reinen Kapillarkapillare und der Benetzbarkeit festzustellen, um ein Maß für die letztere zu erhalten.

Die Benetzbarkeit wird bei einem chemisch einheitlichen Stoff unverändert bleiben, wenn letzterer in verschiedener Art des Teilchenauf-

haus vorliegt. Ein unterschiedliches Verhalten der Aufsauggeschwindigkeit wird hier nur durch die verschiedene Körnung oder Kristallgröße und den hierdurch bedingten Porenaufbau verursacht werden. Aus diesem Grunde wurde zunächst für eine Reihe von Pigmenten gleicher chemischer Zusammensetzung jedoch verschiedener Struktur und Korngröße, die Aufsauggeschwindigkeit bestimmt; untersucht wurden zunächst eine Anzahl Bariumsulfatprodukte.

Die zu diesen Versuchen verwendeten Pulver waren durchweg gebräuchliche Spat- und Blancfixe-Sorten von technischem Reinheitsgrad und einem spezifischen Gewicht von 4,4—4,6. Von dem zur Verfügung stehenden Material wurden sechs verschiedene Typen ausgewählt, die bezüglich ihrer Korngröße und Kornform bedeutende Unterschiede aufwiesen. Da die meisten der zur Verfügung stehenden Stoffe bezüglich ihrer Korngröße sehr uneinheitlich waren, wurde versucht, durch erschöpfendes Ausschlämmen mit Wasser einigermaßen homodisperse Pulver zu gewinnen. Die Teilchengröße wurde durch Ausmessen unter dem Mikroskop bestimmt. Durch das wiederholte Dekantieren mit Wasser wurden gleichzeitig etwaige von der Herstellungsart herrührende Elektrolyte entfernt, die durch ihre entladende Wirkung von erheblichem Einfluß auf den Verlauf der Flüssigkeitsaufnahme und den Flüssigkeitsbedarf sind. Es ist bekannt, daß geringste Elektrolytkonzentrationen starke Vergrößerung des aufgenommenen Flüssigkeitsvolumens bewirken. Freundlich, Enslin und Lindau³⁾ haben dies bei der Flüssigkeitsaufnahme von Bariumchloridlösung an Quarz-pulvern festgestellt, was mit den Ergebnissen von A. v. Buzágh⁴⁾ übereinstimmte, der eine Erhöhung der Sedimentvolumina in elektrolythaltigen Flüssigkeiten feststellen konnte. Die Ursache dafür liegt in der entladenden und kagulierenden Wirkung der Elektrolyte.

Sämtliche Pulver wurden vor der Messung bei 90—100° C mehrere Tage lang getrocknet, da der geringste Feuchtigkeitsgehalt die Benetzbarkeit beeinflußt. Es ist wahrscheinlich, daß eine vollständige Trocknung nahezu unmöglich ist⁵⁾. Um die Trocknung möglichst einheitlich für alle Pulver zu gestalten, blieben sämtliche Pulver für die ganze Zeit der Messungen im Trockenschrank und wurden nur zur Einwaage herausgenommen.

Zu der ersten Versuchsreihe wurden folgende sechs Fraktionen ausgewählt und vorbereitet:

1. Grob-Blanc-fixe (Kugelspat), zweite Schlämmfraktion, durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 20μ ; Form: Große, kugelige und längliche Körner.

2. Grob-Blanc-fixe, erste Schlämfraktion, durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 10μ ; Form: wie bei 1., aber kleiner.

3. Edelspat, zweite Schlämffraktion, heterodispers, durchschnittlicher Teilchendurchmesser: Hauptmenge ca. 5–10 μ , dazwischen größere und kleinere Anteile. Form: Unregelmäßige, kantige Bruchstücke.

4. Edelspat, erste Schlämmfraktion, heterodispers, durchschnittlicher Teilchendurchmesser: Hauptmenge ca. 1—5 μ , dazwischen größere und kleinere Anteile. Form: wie bei 3.

5. Gefälltes Blanc-fixe, durchschnittlicher Teilchendurchmesser: $1-2\mu$; Form: Einzelteilchen gleichförmig, meist zu flockigen Aggregaten zusammengeballt.

6. Nadelspat, Form: Größtenteils feinste Nadelchen, mit feinkörnigem Anteil dazwischen.

Versuch 1. Wasseraufnahme der Spate in lockerer Lagerung.

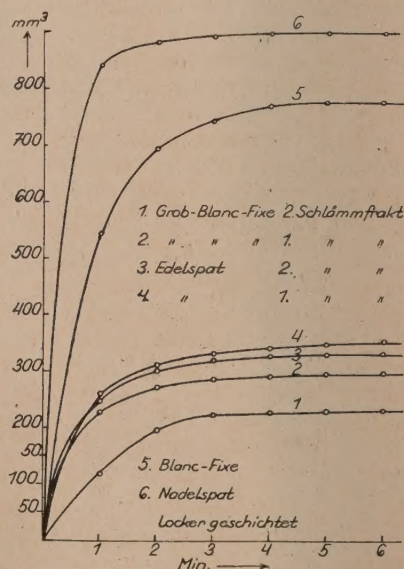


Fig. 3

Das Kurvenbild (Fig. 3) gibt Aufschluß über den zeitlichen Verlauf der Flüssigkeitsaufnahme, sowie über die von den oben genannten Spatsorten aufgenommenen Flüssigkeitsmengen. Im folgenden bezeichnen wir die nach der Zeit t aufgenommenen Mengen mit W_t , die im Maximum aufgenommenen Mengen mit W_∞ (siehe Tab. I).

³⁾ H. Freundlich, Enslin und Lindau, Kolloid-Beih. 37, 242 (1933).

⁴⁾ A. v. Buzágh, Kolloid-Beih. **32**, 114 (1930).

⁵⁾ Vgl. Neumann, Z. angew. Chem. 43, 882 (1930).

Tabelle I.

Bezeichnung	Flüssigkeitsaufnahme W_t nach Minuten:						W_∞ cmm
	1 cmm	2 cmm	3 cmm	4 cmm	5 cmm	6 cmm	
1. Kugelspat 2. Fraktion . .	120	195	220	225	228	230	253
2. Kugelspat 1. Fraktion . .	225	270	280	284	287	288	290
3. Edelspat 2. Fraktion . .	240	295	315	319	322	324	335
4. Edelspat 1. Fraktion . .	255	310	322	330	337	342	373
5. Blanc-fixe	540	695	744	766	770	772	778
6. Nadelspat	840	879	888	893	896	900	928

Angewandte Menge: Je 2 g

Freundlich und Mitarbeiter⁶⁾ beobachteten bei der Flüssigkeitsaufnahme von Quarzpulvern, daß nach Erreichung des Höchstwertes der Flüssigkeitsaufnahme W_∞ eine freiwillige Flüssigkeitsabgabe erfolgte. Dies war auch bei unseren Versuchen teilweise der Fall; man kann diese Erscheinung damit erklären⁷⁾, daß die Pulverteilchen durch die Berührung mit dem Wasser eine starke Aufladung erfahren und dadurch aufeinander gleiten und zu einem engeren Volumen zusammenrücken können, wobei ein Teil der Flüssigkeit wieder abgegeben wird. Bei Entladung der Teilchen, z. B. in elektrolythaltiger Flüssigkeit, tritt Koagulation ein und dadurch, wie oben erwähnt, erhöhter Flüssigkeitsbedarf und erhöhtes Sedimentvolumen. Die Angabe der W_∞ -Werte bezieht sich stets auf die maximal aufgenommenen Wassermengen. Bei genauester Einhaltung der Versuchsbedingungen sind die einzelnen Werte gut reproduzierbar. Die aufgetragenen Werte ergaben sich jeweils aus einer Reihe von parallelen Messungen als Mittelwert.

Auffallend ist der außerordentlich regelmäßige Verlauf der Kurven, eine Erscheinung, die auch bei allen weiteren Versuchen immer wieder zu beobachten war. Dies läßt erkennen, daß die angewandte Meßmethode den Verlauf der Vorgänge recht zuverlässig wiedergibt, obwohl bei der Art der Versuchsanordnung eher mit einer größeren Unsicherheit zu rechnen wäre.

Die Wasseraufnahme ist beim groben Kugelspat am geringsten, beim Nadelspat dagegen am größten. Diesem am nächsten kommt das ebenfalls sehr feinkörnige Blanc-fixe, während die heterodispersen Edelspate nur wenig mehr als die Kugelspate aufnehmen. Betrachten wir die Teilchengröße, ohne vorerst die Form zu berücksichtigen, so wäre also mit der Verfeinerung des Korns eine Zunahme der maximalen Flüssigkeits-

menge erfolgt. Das steht aber in direktem Widerspruch zu den Versuchsergebnissen von Freundlich und Mitarbeitern⁸⁾, sowie den Angaben von Traube⁹⁾, wonach mit zunehmendem Dispersitätsgrad ein Rückgang des Flüssigkeitsbedarfs erfolgt. Da wir zu unseren Versuchen Pulver verwendeten, die sich außer in der Korngröße vor allem in der Kornform unterschieden, so müssen wir wohl in erster Linie darin die Differenzen der W_∞ -Werte suchen. Wir bestimmten deshalb die Sedimentvolumina der Spate in Wasser und konnten feststellen, daß sich dieselben zueinander verhalten wie die aufgenommenen Flüssigkeitsmengen. In Tabelle II sind die Werte der aufgenommenen Flüssigkeitsmengen W_∞ und die Sedimentvolumina V_∞ einander gegenüber gestellt. Ferner ist das Verhältnis $W_\infty : V_\infty$ angegeben, das für alle Messungen ungefähr dasselbe ist.

Die Unterschiede der W_∞ -Werte sind in der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit der Pulver begründet. Die großen, aber sehr glatten Kugelspat-Teilchen, die rasch sedimentieren, legen sich infolge ihrer runden Form und ihres Gewichtes sehr dicht zusammen und bilden so ein kleines Endvolumen, während die feinen Nadelchen, die sehr langsam sedimentieren, infolge ihrer sperrigen Struktur aneinander haften und im Endvolumen ein lockeres Gefüge mit großem Porenvolumen bilden. Dasselbe gilt auch für das feinkörnige Blanc-fixe, dessen hoher Flüssigkeitsbedarf ebenfalls auf die Bildung von lockeren, flüssigkeitsreichen Aggregaten zurückzuführen ist. Zwischen diesen Extremen steht der Edelspat, dessen kleines Sedimentvolumen durch seine Heterodispersität zu erklären ist, d. h. die kleineren Teilchen füllen die Hohlräume zwischen den größeren aus. Da sich nun, wie aus der Tabelle II ersichtlich, die aufgenommenen Flüssigkeitsmengen wie die Sedimentvolumina ver-

⁶⁾ H. Freundlich und Mitarbeiter, loc. cit., Fußnote 3.

⁷⁾ Kolloid-Beih. 32, 114 (1930).

⁸⁾ H. Freundlich und Mitarbeiter, loc. cit., Fußnote 3.

⁹⁾ Traube, Chemiker-Ztg. 1924, 633.

Tabelle II.

Bezeichnung	W_{∞} (cmm)	V_{∞} (ccm)	$W_{\infty} : V_{\infty}$
1. Kugelspat 2. Fraktion	253	1,1	0,23
2. Kugelspat 1. Fraktion	290	1,3	0,22
3. Edelspat 2. Fraktion	335	1,65	0,21
4. Edelspat 1. Fraktion	373	1,8	0,21
5. Blanc-fixe	928	4,1	0,19
6. Nadelspat	778	4,5	0,21

Angewandte Menge: Je 2 g

halten, so lassen sich die Unterschiede im Flüssigkeitsbedarf ebenfalls auf obige Weise erklären. Diese Erklärung findet später ihre Bestätigung durch die Bestimmung der Porenvolumina der gepreßten Pulver, von deren Größe der Flüssigkeitsbedarf auch bei engster Packung noch abhängig ist.

Geschwindigkeit der Wasseraufnahme in Abhängigkeit von Korngröße und Kornform.

Bei den Kurven nach Fig. 3 sind als Ordinaten die absoluten Mengen der aufgenommenen Flüssigkeit in cmm aufgetragen. Zweckmäßiger erweist sich gelegentlich eine Darstellungsweise, bei welcher die relativen Flüssigkeitsmengen in Prozenten der jeweiligen Endwerte der Wasseraufnahme als Maßstab dienen. Hierbei kommt am deutlichsten derjenige Zeitabschnitt zur Geltung, bei welchem die Änderung der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme ihre höchsten Werte erreicht. In Fig. 4 sind in dieser Weise die Aufnahmegeschwindigkeiten für die verschiedenen Arten von Schwerspat dargestellt, wobei jedoch

nur die drei besonders eigenartigen wiedergegeben sind.

Die Anfangsgeschwindigkeiten, mit denen diese drei Stoffe das Wasser aufnehmen, waren sehr verschieden. Nach 30 Sekunden hatte der Nadelspat schon nahezu 80 Proz. der Gesamtmenge erreicht, während die beiden anderen kaum 40 Proz. überschritten hatten. Nach einer Minute betrug die Differenz noch über 30 Proz. Die Geschwindigkeitsdifferenzen waren also zu Anfang am größten; es ist also stets dieser Zeitabschnitt als Maß für die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme zu betrachten.

Abhängigkeit der Aufsauggeschwindigkeit von der Lagerungsdichte der Pulver.

Wie eingangs erwähnt, sind an der „Aufsauggeschwindigkeit“ zwei Faktoren beteiligt, einerseits der kapillare Aufbau der gehäuftten Pulver und andererseits die Benetzbarkeit. Die Schwierigkeit besteht darin, erstere Größe nach Möglichkeit auszuschalten. Dies geschah durch Änderung der Packungsdichte der Pulver. Letztere wurde abgestuft durch Zusammenpressen der Pulver bei steigendem Druck. Die Pulver wurden in ein kurzes Metallrohr zu zylindrischen flachen Körpern gepreßt. Das Rohr mußte so in den Tiegel eingesetzt werden, daß die ganze Pulverfläche gleichzeitig mit der Flüssigkeit in Berührung kam. Das Ansaugen der Flüssigkeit erfolgt in den meisten Fällen im Augenblick des Aufsetzens. Am Anfang wurde alle 15 Sekunden der Flüssigkeitsstand im Meßrohr abgelesen, später in größeren Zeitabschnitten. Die angewandten Drucke waren: 1, 300, 800, 1600 kg pro qcm (Atü).

Versuch 1.

Je 2 g Blanc-fixe, Edelspat, Nadelspat; Druck 1 Atü (Fig. 5). Wir finden für alle drei Pulver eine bedeutende Vergrößerung der Anfangsgeschwindigkeiten gegenüber der lockeren Schichtung, besonders hervortretend ist sie bei Edelspat und beim Blanc-fixe. Nach 15 Sekunden

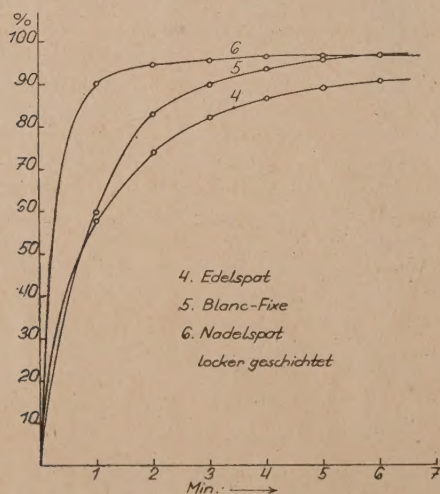


Fig. 4

beträgt die größte Differenz ca. 12 Proz., nach einer Minute noch 10 Proz.

Versuch 3.

Je 2 g Edelspat, Blanc-fixe, Nadelspat wurden unter einem Druck von 800 Atü gepreßt.

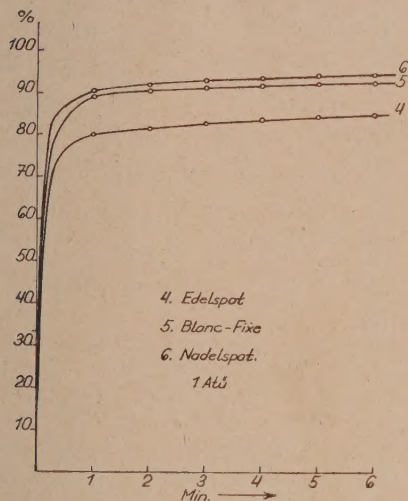


Fig. 5

Versuch 2.

Je 2 g Edelspat, Blanc-fixe, Nadelspat wurden unter einem Druck von 300 Atü gepreßt. Ergebnisse siehe Fig. 6. Es zeigt sich nun ein Rückgang der Geschwindigkeiten; im Verlauf der Kurven ist eine noch auffallendere Gleichmäßigkeit zu beobachten. Die Differenzen zwischen den einzelnen Stoffen sind noch weiter verringert worden.

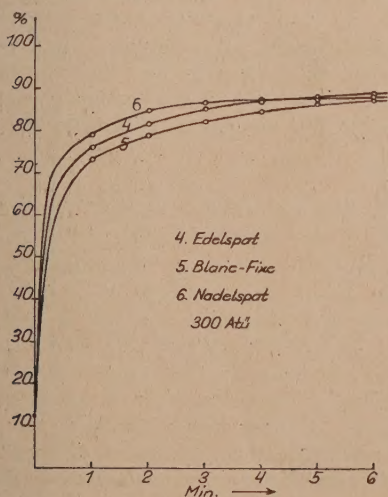


Fig. 6

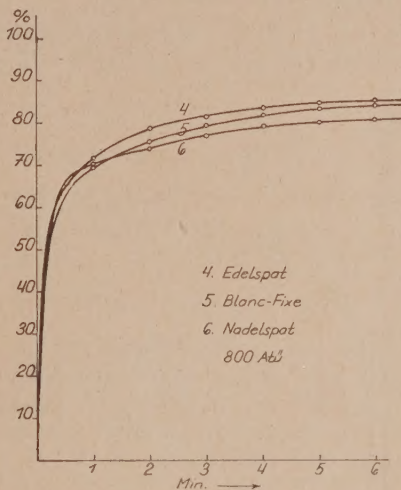


Fig. 7

Ergebnisse siehe Fig. 7. Die Sauggeschwindigkeiten der drei Spatsorten sind nahezu gleich geworden. Nach einer Minute sind von allen drei Sorten ungefähr 70 Proz. Wasser aufgenommen. Die geringe noch bestehende Differenz liegt mit 4 Proz. bereits innerhalb der Meßgenauigkeit. Zum Vergleich sind in Fig. 8 die absoluten Werte der Flüssigkeitsaufnahme (cmm) bei diesem Preßdruck aufgetragen. Gegenüber der lockeren Lagerung verlaufen die Kurven hier für alle drei Sorten annähernd gleich. Theoretisch müßte es möglich sein, durch noch stärkeres Pressen eine völlige Übereinstimmung der Kurven zu erzielen.

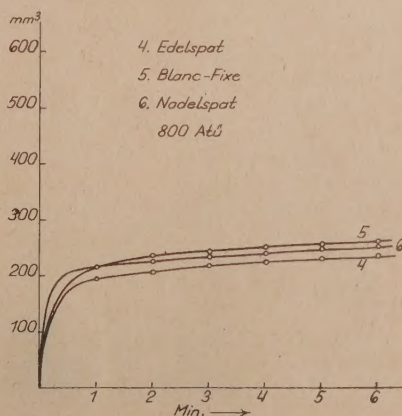


Fig. 8

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Druck auf 1600 Atü gesteigert.

Versuch 4.

Je 2 g Edelspat, Blanc-fixe, Nadelspat, Druck 1600 Atü (Fig. 9). Das Ergebnis entspricht

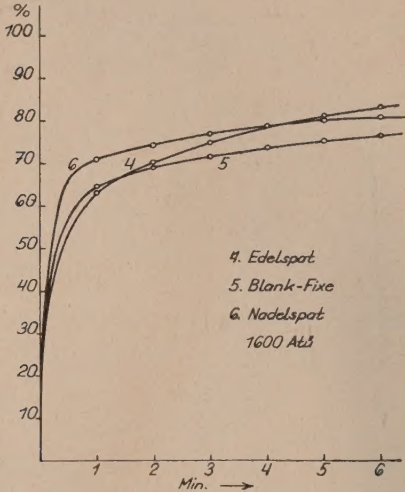


Fig. 9

nicht den Erwartungen. Der Kurvenverlauf wurde wieder ungleichmäßiger, und zwar dadurch, daß bei Edelspat und Blanc-fixe eine weitere Verminderung der Geschwindigkeit eingetreten war, während dies beim Nadelspat nicht der Fall war.

Eine Zunahme der Sauggeschwindigkeit durch Erhöhung der Packungsdichte fanden auch Freundlich und Mitarbeiter¹⁰⁾. Sie brachten ihre verschiedenen Pulver durch Schütteln und Aufstoßen auf das engste Packungsvolumen, wodurch der Unterschied der Aufnahmegeschwindigkeit zwischen langsam und rasch benetzbaren Pulvern weitgehend zum Verschwinden kam. Die Kraft, mit der die Flüssigkeit eindringt, ist ja der Steighöhe proportional und diese wächst in engeren Poren erheblich.

In Fig. 10 ist die Aufnahmegeschwindigkeit für Wasser bei Blanc-fixe für sämtliche Packungsdichten zusammengestellt. Die Wasseraufnahme ist in lockerer Lagerung (Kurve I) am langsamsten. Bei leichtem Pressen (Kurve II) erfolgt starkes Ansteigen der Geschwindigkeit. Stärkeres Pressen bewirkt wieder eine Verlangsamung der Wasseraufnahme (Kurven III, IV, V).

¹⁰⁾ H. Freundlich und Mitarbeiter, Kolloid-Beih. 37, 267 (1933).

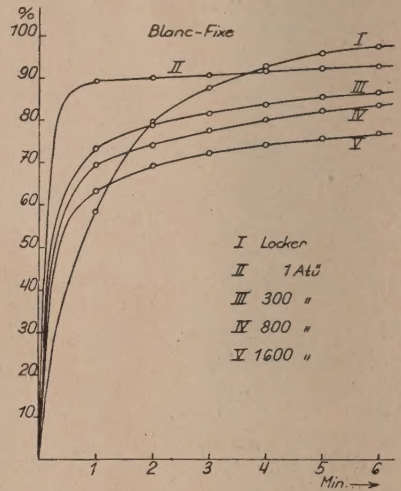


Fig. 10

Das Zurückgehen der Sauggeschwindigkeit, trotz weiterer Verengung der Poren, läßt sich nach den Anschauungen von Schultze¹¹⁾ nur so erklären, daß durch die starke Verengung der Poren vermehrte Füllschwierigkeiten, besonders der nicht vertikalen Kapillaräste auftreten. Darauf deutet auch die stärkere Krümmung der Kurven bei den gepreßten Pulvern gegenüber der lockeren Lagerung. Bei der Anwendung sehr hoher Drucke (über 800 Atü) treten Hemmungen bei der Füllung der Kapillaren auf, so daß man zu kleine W_{∞} -Werte mißt, woraus sich dann zu hohe Prozentualwerte errechnen. Trotzdem man also bei der Druckanwendung über eine bestimmte Grenze nicht hinausgehen durfte, besteht die Möglichkeit, einen pulverförmigen Stoff, wenn er in verschiedenen Korngrößen und Kornformen vorliegt, so zu formen, daß er eine benetzende Flüssigkeit mit konstanter Geschwindigkeit aufnimmt.

Anderung der aufgenommenen Wassermengen mit zunehmender Packungsdichte.

Parallel mit der Volumenverminderung beim Pressen gehen natürlich auch die maximal aufgenommenen Flüssigkeitsmengen zurück. In Fig. 11 sind die W_{∞} -Werte der Spate (je 2 g) bei den verschiedenen Preßdrücken aufgetragen. Die Volumina nehmen nicht im gleichen Verhältnis ab; dadurch rücken die Werte, je größer der Druck ist, einander immer näher, bis bei 800 Atü die Differenz am kleinsten wird. Wenden

¹¹⁾ Schultze, loc. cit., Fußnote 2.

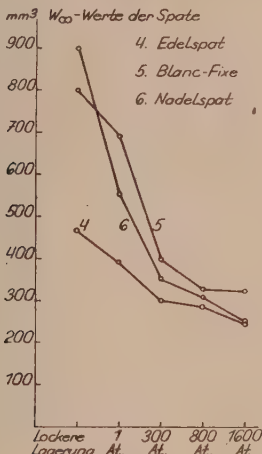


Fig. 11

wir noch höhere Drucke an, so wird der Unterschied der W_{∞} -Werte wieder größer, was eben auf Füllschwierigkeiten zurückzuführen ist. In Fig. 12 sind für Nadelspat die absoluten Werte der aufgenommenen Wassermengen für sämtliche Packungsdichten zusammengestellt. Der stufenweise Rückgang ist deutlich erkennbar.

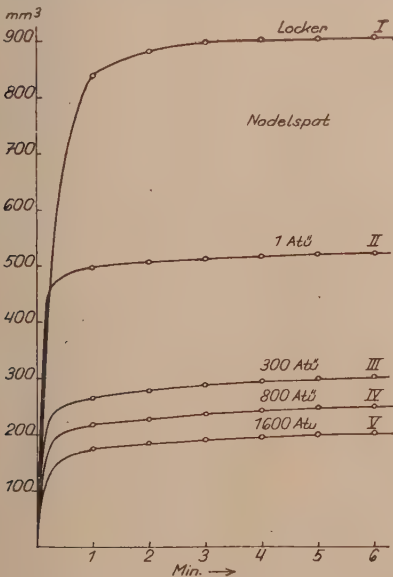


Fig. 12

Bestimmung des Porenvolumens bei gepreßten Körpern.

Bei den gepreßten Körpern ist man in der Lage, durch Ausmessen deren Gesamtvolumen

zu bestimmen und daraus das Porenvolumen zu berechnen; in der folgenden Tabelle III sind die Porenvolumina der bei 800 At gepreßten Pulver und die entsprechenden Flüssigkeitsvolumina nebeneinander gestellt.

Tabelle III.

Bezeichnung	Porenvolumen (cmm)	Aufgenomm. Wassermenge (cmm)
Edelspat	183	280
Blanc-fixe	259	327
Nadelspat	214	306

Angewandte Menge: Je 2 g.

Mit abnehmendem Porenvolumen geht auch die Flüssigkeitsmenge zurück; dies läßt darauf schließen, daß es sich bei der Menge der aufgenommenen Flüssigkeit vorwiegend um die räumliche Ausfüllung der Poren handelt. Darüber hinaus spielt natürlich auch die spezifische Oberfläche des Pulvers eine Rolle, da ein gewisser Anteil der Flüssigkeit an der Oberfläche der Teilchen adsorptiv (als Hydrathüllen) gebunden wird. Die Dicke dieser Hüllen beläuft sich nur auf wenige Moleküldurchmesser. Bei lose geschichteten Pulvern darf man deshalb die für die Hüllenbildung benötigte Flüssigkeitsmenge gegenüber der viel größeren, welche die Hohlräume zwischen den Teilchen ausfüllt, vernachlässigen. Bei starker Pressung wird die für die Hydrathüllen benötigte Flüssigkeitsmenge relativ größer sein. Die Absättigung der Oberflächenkräfte, die zur Bildung der sogenannten Lyosorptionshüllen führt, bestimmt somit in erster Linie die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme, während sich das Volumen der aufgenommenen Menge mehr nach dem gegebenen Porenvolumen richtet. In Übereinstimmung mit den Angaben von Freundlich und Mitarbeitern¹²⁾ läßt sich also demnach aus der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge nicht ohne weiteres auf den Grad der Benetzbarkeit schließen, während wir in der Imbibitionsgeschwindigkeit ein Maß für die spezifische Benetzbarkeit eines Pulvers besitzen. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß sich für Pulver von verschiedener chemischer Beschaffenheit auch verschiedene Benetzungsgeschwindigkeiten ergeben. Die späteren Messungen an den verschiedenen Farbpulvern ergaben, daß dies tatsächlich der Fall ist.

¹²⁾ H. Freundlich und Mitarbeiter, Kolloid-Beih. 37, 250 (1933).

Einfluß von Korngröße und Packungsdichte bei Chromgelb.

Nach Durchführung der ersten Versuchsreihe über Spate erhob sich die Frage, ob diese Ergebnisse von allgemeiner Gültigkeit sind. Zur Ausführung einer analogen Versuchsreihe mit einem anderen Material wurden drei Chromgelb-Typen von gleicher chemischer Zusammensetzung, aber verschiedener Kornfeinheit, wie folgt hergestellt:

Chromgelb 1 (C 1).

100 g Bleinitrat, 45 g Natriumbichromat und 2 g konzentrierte Schwefelsäure werden je im Verhältnis 1 : 10 in Wasser gelöst. Die Bichromatlösung wird in der Kälte ohne zu rühren zu der Bleinitratlösung gegeben und sofort filtriert. Dabei erhält man ein hellgelbes Pulver von feinsten Kristallnadeln.

Chromgelb 2 (C 2).

Mengenverhältnis und Konzentration wie bei C 1. Fällungstemperatur: 50° C. Nach sofortigem Filtrieren erhält man ein etwas dunkleres Pulver, das aus dünnen, aber längeren Nadeln besteht.

Chromgelb 3 (C 3).

Obige Mengen im Verhältnis 1 : 5 in Wasser gelöst. Fällungstemperatur: Siedehitze. Bei langsamem Abkühlen erhält man ein dunkelgelbes Pulver aus großen, derben, stäbchenförmigen Kristallen.

Die spezifischen Gewichte aller drei Sorten betrugen 5,0. Das Trocknen erfolgte bei 100 bis 110° C und wurde so lange fortgesetzt, bis die Parallelversuche konstante Sauggeschwindigkeiten zeigten. Die Anordnung und Ausführung der Versuche war dieselbe wie bei den Schwerspaten.

Wasseraufnahme der 3 Chromgelbsorten. Versuch 5.

Je 1,25 g Chromgelb C 1, C 2, C 3 wurden in lockerer Schichtung in den Apparat gebracht und die Wasseraufnahme verfolgt. Dabei zeigten sich auch hier wieder beträchtliche Unterschiede sowohl bezüglich der maximal aufgenommenen Mengen als auch der Geschwindigkeiten. Zum Vergleich wurden wieder die Sedimentvolumina bestimmt (Tabelle IV).

Tabelle IV.

Bezeichnung	W_{∞} (cmm) locker	Sed.-Vol. (ccm):		W_{∞} (cmm) 800 Atü
		nach 10 Min.	Endvol. V_{∞}	
Chromgelb 1	1023	22,5	13,6	219
Chromgelb 2	910	15,0	6,45	204
Chromgelb 3	530	3,7	3,35	184

Angewandte Menge: Je 1,25 g.

Den größten Flüssigkeitsbedarf erforderte das fein kristallisierte Chromgelb 1. Mit steigender Kornfeinheit nimmt auch hier die aufgenommene Wassermenge zu. Die Sedimentvolumina ordnen sich wieder in der gleichen Reihenfolge wie die Flüssigkeitsvolumina, während sich die Sedimentierungsgeschwindigkeiten gerade umgekehrt verhalten. Die Verhältnisse liegen also hier ganz so wie bei den Schwerspaten, d. h. die feinen Kriställchen, welche sehr langsam sedimentieren, sind bestrebt, lockere Aggregate mit großem Porenraum zu bilden. Die groben und schwereren Teilchen dagegen, welche viel rascher sedimentieren, haften weniger aneinander, so daß sie im Endvolumen enger zusammenrücken und einen kleineren Porenraum bilden. Dieselbe Abhängigkeit von der morphologischen Beschaffenheit der Pulver gilt auch für die Größe der aufgenommenen Flüssigkeitsvolumina.

Versuch 6.

Je 2,5 g Chromgelb C 1, C 2, C 3 wurden unter 800 Atü Druck in das Metallrohr eingepreßt und die Wasseraufnahme verfolgt.

Die aufgenommenen Wassermengen sind, wie aus Tabelle IV und Fig. 13 ersichtlich, gegenüber der lockeren Lagerung auf einen sehr kleinen Betrag zurückgegangen.

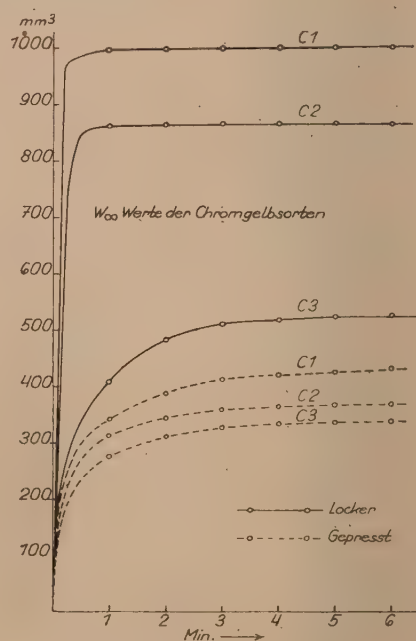


Fig. 13

Die Fig. 14 bzw. 15 geben noch die Geschwindigkeitskurven für die Wasseraufnahme (Proz.) der drei Chromgelbsorten sowohl bei lockerer Lagerung als auch in gepreßtem Zustand wieder. Die erheblichen Unterschiede, die für die Geschwindigkeiten der Wasseraufnahme der Chromgelbpigmente verschiedener Teilchengröße in lockerer Lagerung besonders in der ersten Minute der Versuchsdauer festgestellt werden, gehen bei den gepreßten Pulvern auf ein Mindestmaß zurück, d. h. die störende Kapillarkapillare Wirkung ist bei den gepreßten Chromgelbpigmenten, wie oben schon für die Spate ermittelt wurde, weitgehend unterdrückt.

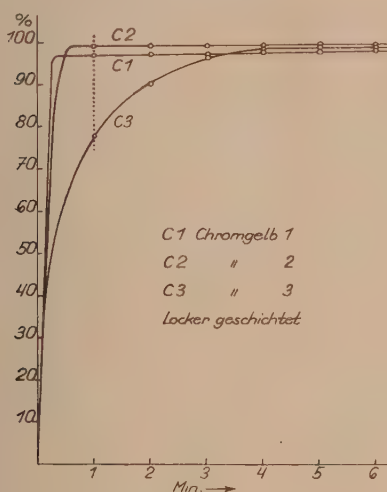


Fig. 14

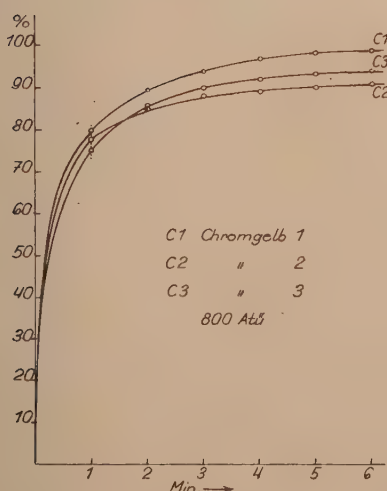


Fig. 15

Anwendung der Methode.

Benetzungsmessungen an Farbkörpern.

Als Ergebnis der vorstehenden Versuche ist festzustellen, daß durch Messung der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme bei Farbkörpern zugleich die Benetzungsgeschwindigkeit der betreffenden Stoffe erfaßt wird.

Die folgenden Versuche sollten Aufschluß über die praktische Anwendbarkeit der Methode geben. Als Versuchsmaterial wurden eine Reihe von chemisch einfach gebauten, strukturell bekannten Farbkörpern verwendet.

Als Benetzungsflüssigkeit diente stets Wasser, bei einem Teil der Pigmente wurde eine weitere Versuchsreihe mit Methylalkohol durchgeführt. Daneben wurden wiederum zum Vergleich die Sediment- und Porenvolumina gemessen. Bei allen Versuchen wurden gleiche Volumina der Pulver angewandt, und zwar je $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{1}{2}$ ccm; die erforderlichen Gewichtsmengen wurden aus den spezifischen Gewichten berechnet.

Gruppe I.

Weiß-, Bunt- und Grundierfarben.

Die Meßwerte für Gruppe I sind in Tab. V wiedergegeben. Von den Benetzungsgeschwindigkeiten sind nur die besonders charakteristischen Anfangswerte nach der ersten Minute aufgeführt, außerdem die W_{∞} -Werte je in lockerem und gepreßtem Zustand der Pulver.

a) Weißpigmente. In gepreßtem Zustand zeigt besonders Titanweiß einen sehr günstigen

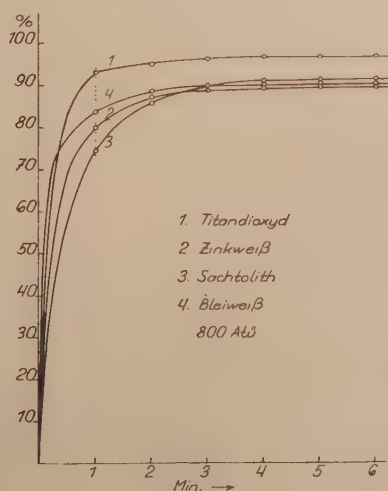


Fig. 16

Tabelle V.

Bezeichnung	Angewandte Menge		Benetzungsgeschwindigkeit (= Proz. Wasseraufn. in 1 Min.)		W _∞ Gesamtwasseraufnahme		Porenvol. je 1/2 ccm Pigm. gepreßt	Wass.-Aufn. je ccm	Sed.-Vol. je ccm Pigment
	ccm	g	lock. Proz.	gepr. Proz.	lock. ccm	gepr. ccm	ccm	ccm	ccm
a) Weißpigmente:									
1. Titanweiß TiO ₂	0,25	0,775	97	93	817	252	384	504	2,8
2. Zinkweiß ZnO	0,25	1,20	98	80	727	200	222	400	3,7
3. Sachtolith ZnS	0,25	0,938	80	75	315	129	332	258	2,3
4. Bleiweiß 2 PbCO ₃ · Pb(OH) ₂	0,25	1,475	72	84	390	140	159	280	2,9
b) Buntfarben:									
5. Chromgelb 48 PbCrO ₄ · PbSO ₄	0,25	1,05	55	92	870	236	222	472	3,8
6. Chromgelb 51 PbCrO ₄ · PbSO ₄	0,25	1,25	94	87	1120	177	160	354	3,8
7. Chromoxydgrün Cr ₂ O ₃	0,25	1,09	74	73	375	250	—	—	1,1
c) Grundierfarben:									
8. Bleimennige rot Pb ₃ O ₄	0,25	2,14	92	74	495	175	285	350	1,3
9. Eisenoxydgelb 420N Fe ₂ O ₃	0,25	0,90	20	87	480	258	316	516	0,9
10. Eisenoxydrot Fe ₂ O ₃	0,25	0,92	72	84	856	297	380	594	2,9
11. Marsgelb Fe ₂ O ₃	0,25	0,64	94	61	1250	333	332	666	3,4

Benetzungswert (siehe Fig. 16). H. Geret¹³⁾ hat bei der Bestimmung der Oberflächenkräfte an Pigmenten durch Methanoldampf-Adsorption weitaus den höchsten Wert aller Weißpigmente für das Titandioxyd gefunden. Die große Affinität des letzteren für oxophile Dämpfe kommt hier in der hohen Benetzungsgeschwindigkeit zum Ausdruck. Auch bezüglich der Flüssigkeitsaufnahme (W_∞) steht Titanweiß an erster Stelle, ebenso zeigt dementsprechend das Sedimentvolumen einen niederen Wert.

b) Buntfarben. Bemerkenswert ist hier die starke Steigerung der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme bei Chromgelb 48 durch die Pressung, während insbesondere Chromoxydgrün unverändert bleibt. Damit übereinstimmend zeigte Chromgelb 48 die stärkste Methanoladsorption nach Geret.

c) Grundierfarben. In lockerer Lagerung weisen Eisenoxyde ganz erhebliche Unterschiede der Wasseraufsaugung auf (20, 72, 92 Proz.). Besonders auffallend ist die starke Verzögerung bei Eisenoxydgelb. Letzteres erfährt in gepreßter Form eine starke Zunahme der Benetzungsgeschwindigkeit, so daß sich die Eigenschaften der Eisenoxyde jetzt mehr einander nähern, was ihrer chemischen Zusammensetzung zweifellos mehr entspricht.

Das sehr kleine Endvolumen bei der Sedimentation des Eisengelbs in Wasser ist auf die äußerst feine Verteilung dieses Pigments in Wasser zurückzuführen; es sedimentiert so lang-

sam, daß das Mindestvolumen erst nach Monaten erreicht ist. Auf der feinen Dispergierung beruht auch die geringe Flüssigkeitsaufnahme des Eisenoxydgelbs in lockerer Schichtung.

Gruppe II. Ruße und Graphite.

Die bisherigen Versuchsreihen wurden mit Stoffen ausgeführt, welche dem Grad ihrer Wasserbenetzbarkeit nach durchweg als hydrophil zu bezeichnen sind. Eine weitere Versuchsreihe sollte Aufschluß über das Verhalten von Stoffen geringerer Benetzbarkeit geben. Wir verwendeten hierzu vier Rußsorten von verschiedener Herkunft, einen künstlichen und einen natürlichen Graphit.

Zunächst wurden die Sedimentvolumina in Wasser bestimmt. Die Ruße setzen sich meist in großen Flocken rasch zu Boden und bilden Endvolumina von verschiedener Höhe. Eine Ausnahme macht nur der Azetylenruß Nr. III, der trotz kräftigen Durchschüttelns überhaupt nicht absetzt, sondern in großen Flocken an die Oberfläche steigt. Auch der natürliche Graphit unterscheidet sich bezüglich seines Sedimentvolumens nur wenig von den Rußen. Ein auffallend kleines Endvolumen bildet der künstliche Graphit, der unter Trübung der ganzen Flüssigkeit sehr langsam und in sehr feiner Verteilung absetzt. Alle anderen Sedimentvolumina liegen im Verhältnis zu den hydrophilen Pulvern sehr hoch. In Tabelle VI sind die erhaltenen Endvolumina angegeben.

¹³⁾ H. Geret, Farben-Ztg. 37, 586 (1931/32).

Tabelle VI.

Bezeichnung	Dispersions- grad	Angewandte Menge		Sed.-Vol. ccm
		ccm	g	
1. Deutscher Naphthalin-Gasruß Nr. I	fein	0,125	0,206	4,5
2. Deutscher Azetylenruß Nr. III	mittel	0,125	0,206	—
3. Ruß aus Graphit	grob	0,125	0,219	2,6
4. Amerikanischer Ruß CM	feinst	0,125	0,200	3,3
5. Künstlicher Graphit (I. G.)	mittel	0,125	0,2875	1,2
6. Natürlicher Graphit (99 Proz.)	grob	0,125	0,3125	2,7

Bei günstiger Benetzung werden, nach Untersuchungen von Bartell¹⁴⁾, die Einzelteilchen von Flüssigkeitshüllen umgeben und in der Flüssigkeit fein dispergiert, wodurch sie beim Absetzen aufeinander gleiten und zu einem kleinen Endvolumen zusammenrücken. Diese Erscheinung finden wir bei allen hydrophilen Pulvern und in der vorliegenden Reihe beim künstlichen Graphit. Ist dagegen die Benetzung infolge geringer Adhäsionsspannung fest—flüssig eine weniger günstige, so tritt meist eine mit bloßem Auge sichtbare Agglomeration der Teilchen ein. Diese flockigen Aggregate berühren sich an Spitzen und Kanten, wodurch sie beim Absetzen mehr Flüssigkeit einschließen als den reinen Lyosphären entsprechen würde; sie bilden infolge davon größere Endvolumina. Mit Ausnahme des künstlichen Graphits konnten wir bei allen Pulvern dieser Gruppe starke Flockenbildung feststellen.

Die Endvolumina beziehen sich jeweils auf 0,125 ccm, sie sind also im Durchschnitt doppelt so groß wie die der hydrophilen Körper. Aus der feinen Verteilung des künstlichen Graphits, sowie aus dem sehr kleinen Endvolumen können wir daher auf bessere Benetzung als bei den anderen Pulvern schließen.

Flüssigkeitsaufnahme der Ruße und Graphite in lockerer Lagerung.

In Fig. 17 ist der Verlauf der Flüssigkeitsaufnahme (relative Werte) dargestellt. Da sich die Flüssigkeitsaufnahme fast aller dieser Stoffe um vieles langsamer vollzieht als bei den zuvor betrachteten hydrophilen, mußten wir die Versuche über einen größeren Zeitraum ausdehnen, was auch im Maßstab der Kurven zum Ausdruck kommt. Besonders auffallend sind hier die außerordentlich großen Unterschiede zwischen den Aufnahmegeschwindigkeiten für Wasser. Ruß

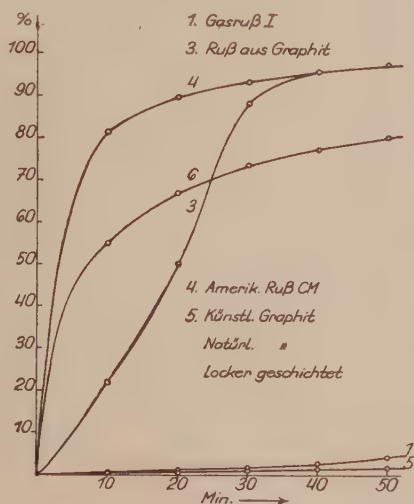


Fig. 17

Nr. III wird überhaupt nicht benetzt, was mit dem Befund bei der Sedimentation übereinstimmt, Ruß Nr. I und der künstliche Graphit nehmen die Flüssigkeit so langsam auf, daß nach einer Stunde noch kaum 5 Proz. erreicht sind, während z. B. vom amerikanischen Ruß und dem Ruß aus Graphit nach dieser Zeit nahezu 100 Proz. der Gesamtmenge aufgenommen wurden. Beim künstlichen Graphit ist also die auf Grund der Sedimentation erwartete günstigere Benetzung nicht erfolgt. Der Grund dafür ist wohl der, daß bei der Sedimentation durch das Schütteln der Pulver mit Flüssigkeit eine mechanische Förderung der Benetzung stattfindet, während in lockerer Lagerung das Aufsaugen der Flüssigkeit vollkommen selbsttätig erfolgen muß.

Zunächst erhebt sich die Frage, worin überhaupt die großen Unterschiede der Sauggeschwindigkeiten begründet sind. Bei hydrophilen Stoffen konnten wir die durch die morphologischen Eigenschaften der Pulver bedingte Art der Schichtung, Packungsdichte usw. dafür verantwortlich machen. Dies kann aber hier der

¹⁴⁾ Bartell, Ind. Engng. chem. 21, 1248 (1929); Ref. Farben-Ztg. 27, 1357 (1922); Ind. Engng. chem. 19, 1277 (1927); Ref. Farben-Ztg. 33, 1349 (1927/28); Z. physik. Chem. 130, 715 (1927).

alleinige Grund nicht sein, denn es wird z. B. der grobe natürliche Graphit beinahe so schnell benetzt wie der sehr feinkörnige amerikanische Ruß. Es müssen also andere Ursachen vorliegen, die das Aufsaugen der Flüssigkeit verzögern oder ganz verhindern. Das sind einmal Verunreinigungen der Pulveroberflächen durch anhaftende Fettstoffe, die bei Rußen und Graphiten fast immer vorhanden sind. Zur Entfernung der Fettschicht wurde einer der schlecht benetzbaren Ruße (Ruß Nr. I) während 12 Stunden mit Äther extrahiert und danach wieder die Wasseraufnahme gemessen, wobei sich eine sehr starke Zunahme der Sauggeschwindigkeit zeigte. Diese Benetzungsverbesserung beruht aber wahrscheinlich nicht nur auf der Entfernung der Verunreinigungen, sondern möglicherweise auf der Adsorption einer Ätherschicht, welche vom Wasser leichter verdrängt wird als die vorher an der Oberfläche adsorbierte Luftschicht. Wie schon erwähnt, wird die Unbenetzbarkeit von Rußen nicht nur durch anhaftende Fettstoffe, sondern in erster Linie durch Adsorption von Luft verursacht. Ehrenberg und Schultze¹⁵⁾ konnten durch Abpressen der Gasschicht eine weitgehende Verbesserung der Benetzung erzielen. Es war demnach auch bei den nun folgenden Preßversuchen (800 Atü) eine günstigere Benetzung zu erwarten. Wir finden auch hier (Fig. 18) wieder eine gewisse Angleichung der Kurven aneinander, wenn auch nicht in dem Maß, wie bei den hydrophilen Stoffen gleicher chemischer Zusammensetzung. Von besonderem Interesse

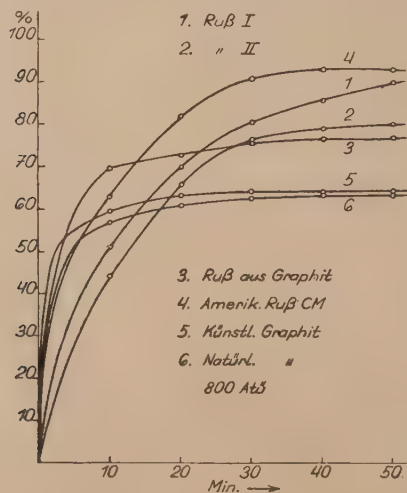


Fig. 18

¹⁵⁾ Ehrenberg und Schultze, Kolloid-Z. 13, 183 (1914).

ist die auffallende Erhöhung der Sauggeschwindigkeit beim künstlichen Graphit, der jetzt die höchste Anfangsgeschwindigkeit besitzt. Geschwindigkeit und Endvolumen der Sedimentation wiesen auf eine günstigere Benetzung hin, die also nur in der gepreßten Form zum Ausdruck kommt. Die benetzungsvermittelnde Wirkung des Pressens zeigt sich besonders deutlich bei dem in lockerer Lagerung unbenetzt gebliebenen Ruß Nr. III, der gepreßt die Flüssigkeit ohne Schwierigkeit aufnimmt. Beim künstlichen Graphit, Ruß I und III, sowie beim Ruß aus Graphit erhöht sich die Geschwindigkeit gegenüber lockerer Lagerung um ein Vielfaches, während der natürliche Graphit und der amerikanische Ruß kaum eine Veränderung erfahren. Dadurch verlaufen die Kurven beider Graphite nun annähernd gleich, was ihrer durch ihre physikalisch-chemische Beschaffenheit bedingten Benetzungstendenz tatsächlich mehr entspricht. Die beiden Ruße I und III zeigen gegenüber den beiden anderen eine gewisse Abweichung, was auf stärkere Verunreinigung der Oberfläche zurückzuführen sein dürfte. Tatsächlich ergibt Ruß I nach Extraktion mit Äther eine Kurve, die ebenso steil ansteigt, wie die des amerikanischen Rußes. Auch in diesem Fall kann eine adsorbierte Ätherschicht die Benetzung begünstigen.

Nach Fig. 18 können wir dem Verlauf nach zwei Arten von Kurven unterscheiden. Die einen steigen von Anfang an ziemlich stark an, biegen bei ca. 50 Proz. scharf ab und streben ganz allmählich ihrem Endwert zu. Die andere Art verläuft von Anfang an flacher und biegt erst später allmählich in die Horizontale um. Für die erste Gruppe charakteristisch sind die beiden Graphite, für die zweite die Ruße (mit Ausnahme des Ruß aus Graphit).

Ebenso erkennen wir aus den Zahlen für die Wasseraufnahme (Tabelle VII, letzte Spalte), daß auch bezüglich des Flüssigkeitsbedarfs deutlich zwei Gruppen unterschieden werden können. Die beiden Graphite nehmen nur etwa die Hälfte an Flüssigkeit auf wie die Ruße. Diese Wassermengen entsprechen ungefähr dem Flüssigkeitsbedarf der hydrophilen Stoffe, während die Ruße durchweg bedeutend größere Mengen festhalten. Diese Unterschiede sind in der Art der Flüssigkeitsbindung innerhalb der gepackten Pulver begründet.

Von Freundlich und Sachs¹⁶⁾ sind die Vorgänge bei der Flüssigkeitsaufnahme disperser

¹⁶⁾ H. Freundlich und Sachs, Z. physik. Chem. Abt. A. 145, 177 (1930).

Massen näher definiert. Es werden dort zwei Grenzfälle der Flüssigkeitsbindung beschrieben: Bei Pulvern, die sich aus wohldefinierten Einzelkristallen zusammensetzen, vollzieht sich beim Saugvorgang in der Hauptsache die Auffüllung der kapillaren Räume zwischen den Teilchen. Bei amorphen Stoffen (Ruße), deren Teilchen

zusammengesetzten Aufbau besitzen, aber aus kleinsten Einzelteilchen bestehen, erfolgt noch ein weiteres Eindringen der Flüssigkeit in den inneren Porenraum. Diese Annahme findet ihren deutlichsten Ausdruck in dem viel größeren Flüssigkeitsbedarf, sowie in der Größe der Porenvolumina der amorphen Stoffe (Tabelle VII).

Tabelle VII.

Bezeichnung	Angewandte Menge		Porenvolumen (cmm)	Aufgenomm. Wassermenge (cmm)
	ccm	g		
Ruß I	0,25	0,4125	315	515
Ruß III	0,25	0,4125	504	520
Ruß aus Graphit	0,25	0,4375	315	620
Amerikanischer Ruß	0,25	0,4000	253	450
Künstlicher Graphit	0,25	0,575	160	250
Natürlicher Graphit	0,25	0,625	160	160

Die aufgenommenen Mengen sind demnach bei den Rußen ungefähr doppelt so groß wie bei den hydrophilen Pulvern und den Graphiten, letzteres gilt auch für die Porenvolumina der Ruße. Dem Flüssigkeitsbedarf nach könnte man die Graphite zu den hydrophilen Stoffen zählen; die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme deutet aber auf geringere Wasserbenetzbarkeit.

Benetzung einiger Pigmente mit Methanol.

Die Pigmente wurden wieder mit 800 Atü in das früher benutzte Metallrohr eingepreßt und in gleicher Weise die Flüssigkeitsaufnahme bestimmt. Infolge seiner geringeren Oberflächenspannung mußte der Methylalkohol besser benetzen als Wasser. In der Tabelle VIII sind die W_t - und W_∞ -Werte für Wasser und Methanol einander gegenübergestellt.

Tabelle VIII. Benetzung mit Methanol und Wasser.

Bezeichnung		Flüssigkeitsaufnahme nach Minuten:									W_∞ cmm
		1/4	1/2	3/4	1	2	3	6	9	12	
Titandioxyd	CH ₃ OH	400	495	520	525	534	534	537	545	549	550
	H ₂ O	320	420	465	475	482	487	—	—	490	504
Zinkweiß	CH ₃ OH	310	388	400	405	410	—	420	—	424	440
	H ₂ O	200	280	—	323	348	355	360	—	364	400
Sachtolith	CH ₃ OH	195	248	265	272	278	—	280	—	—	300
	H ₂ O	105	148	175	195	220	233	246	249	—	258
Bleiweiß	CH ₃ OH	240	265	278	285	290	298	—	—	308	330
	H ₂ O	200	220	229	235	245	251	257	259	261	280*
Chromgelb 48	CH ₃ OH	270	370	415	425	445	448	451	455	460	500
	H ₂ O	320	405	420	428	437	439	445	448	449	471
Chromgelb 51	CH ₃ OH	250	350	375	382	393	396	398	399	400	410
	H ₂ O	200	270	290	308	326	332	340	344	346	354
Eisenoxydgelb	CH ₃ OH	275	370	420	445	500	517	530	536	539	550
	H ₂ O	250	355	408	442	471	479	486	489	490	515
Eisenoxydrot	CH ₃ OH	280	405	475	520	565	569	572	575	578	580
	H ₂ O	300	400	450	492	547	558	568	569	570	593
Mennige	CH ₃ OH	200	360	375	382	391	395	400	403	405	430
	H ₂ O	180	225	275	263	293	307	322	328	332	350
Marsgelb	CH ₃ OH	160	240	290	340	480	545	580	635	675	735
	H ₂ O	180	270	345	405	545	576	608	618	626	665

Je 0,5 ccm

Wie erwartet, nahmen sämtliche Pigmente von Anfang an mehr Methanol auf als Wasser; die Benetzungsgeschwindigkeiten sind also durchweg größer geworden. Zum Vergleich wurden

auch hier wieder die Sedimentvolumina sämtlicher Pigmente in Methanol bestimmt (Tabelle IX).

Die Sedimentvolumina verhielten sich gerade umgekehrt wie die aufgenommenen Flüssigkeits-

Tabelle IX.

Bezeichnung	Sed.-Vol. in Wasser	Sed.-Vol. in Methanol
Titandioxyd	2,8	2,0
Zinkweiß	3,7	1,8
Sachtolith	2,3	1,2
Bleiweiß	2,28	1,05
Chromgelb 48	3,8	1,2
Chromgelb 51	3,8	2,8
Eisenoxydgelb	0,9	—
Eisenoxydrot	2,9	2,4
Mennige	1,3	0,8
Marsgelb	3,4	2,2

Angewandte Menge: Je 0,25 ccm.

mengen. Sämtliche Pulver sind in Methanol viel feiner zerteilt als in Wasser; die Teilchen sedimentieren langsamer und rücken zu einem kleineren Endvolumen als in Wasser zusammen. Es ist daher anzunehmen, daß auch beim Saugvorgang die gepreßten Körper vom Methanol intensiver durchdrungen werden als von Wasser; infolgedessen ergibt sich für sämtliche Pigmente ein höherer Bedarf an Methanol als an Wasser. Nur in einem Fall, nämlich beim Eisenoxydrot, ist die aufgenommene Methanolmenge kleiner als das Wasservolumen. Hier ist auch der Unterschied der Sedimentvolumina sehr klein.

Vergleichung der Porenvolumina und der aufgenommenen Wasservolumina mit dem Ölbedarf der Pigmente.

Eine der wichtigsten und gebräuchlichsten Methoden zur Bewertung von Körperfarben bildet die Bestimmung der Ölaufnahmefähigkeit (Ölbedarf) nach Gardner-Coleman.

Eine abgewogene Menge des Farbpulvers wird auf eine glatte Glasplatte gebracht, tropfenweise Leinöl zugegeben und intensiv durchgeknetet. Das Öl muß über die ganze Pulvermenge gleichmäßig verteilt werden. Man fährt mit dem Ölzusatz so lange fort, bis die anfangs bröselige Masse in den zusammenhängenden Zustand übergeht. Diesen Übergang bezeichnet man als Netzpunkt. In der Tabelle X wurden die Pigmente nach steigendem Porenvolumen geordnet und die aufgenommene Wassermenge mit dem Ölbedarf für gleiche Volumina der Pigmente verglichen. Die Verhältniszahlen Wassermenge:Ölbedarf sind in Klammern beigefügt.

Bei einem großen Teil der Pigmente finden wir eine auffallende Übereinstimmung zwischen Ölbedarf und aufgenommenem Wasservolumen der gepreßten Pulver. Der Ölbedarf der Pigmente richtet sich also bis zu einem gewissen Grad nach

Tabelle X.

Bezeichnung	Poren- volumen	aufgen. Wasser- menge m. 800 Atü gepreßt	Ölbedarf zum Netzpunkt
	ccm	ccm	ccm
Chromgelb C 3 . . .	128	368	320 (1,15)
Bleiweiß	160	280	290 (0,97)
Chromgelb 51 . . .	160	354	414 (0,86)
Chromgelb C 2 . . .	160	407	350 (1,16)
Edelspat	206	316	260 (1,22)
Chromgelb C 1 . . .	222	438	440 (0,99)
Chromgelb 48 . . .	222	471	614 (0,77)
Nadelspat	240	340	336 (1,01)
Mennige	285	350	260 (1,35)
Blanc-fixe	290	366	360 (1,02)
Eisenoxydgelb . . .	316	515	480 (1,07)
Sachtolith	(332)	258	260 (0,99)
Marsgelb	332	665	660 (1,01)
Titandioxyd	348	504	514 (0,98)
Eisenoxydrot	380	593	594 (1,00)

Angewandte Menge: Je 0,5 ccm.

dem Porenvolumen. Ferner spielt natürlich die spezifische Oberfläche und sicher auch die spezifische Benetzbarkeit der Stoffe bei der Ölaufnahme eine Rolle.

Zusammenfassung.

1. Unter bestimmten Versuchsbedingungen kann die Geschwindigkeit, mit der eine Flüssigkeit von einem pulverförmigen Stoff bestimmter Teilchengröße und Teilchenform aufgesaugt wird, als Maß der Benetzbarkeit des betreffenden Stoffes betrachtet werden.

2. Für eine Anzahl von Farbkörpern wird sowohl die aufgenommene Wassermenge als auch die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme bei lockerer Lagerung und in gepreßtem Zustand gemessen.

3. An zwei verschiedenen Substanzen wird gezeigt, daß bei Pulvern gleicher chemischer Zusammensetzung aber verschiedener Korngröße und Kornform sowohl die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme als auch das aufgenommene Flüssigkeitsvolumen bei lockerer Schichtung weitgehend von den morphologischen Eigenschaften der Pulver abhängen. Pulver, welche aus groben, aber glatten Teilchen bestehen, nehmen weniger Flüssigkeit auf, als solche aus unregelmäßigen, kantigen Kristallen und diese weniger als solche, die aus feinen flockigen Teilchen oder aus feinen Nadeln bestehen. Wie die maximal aufgenommenen Mengen verhalten sich auch die Sedimentvolumina dieser Pulver.

4. Bringt man dieselben Pulver durch starkes Pressen auf ein sehr enges Packungsvolumen,

so erfahren die Aufnahmegeschwindigkeiten eine Änderung dahingehend, daß bei einem bestimmten Preßdruck für alle Pulversorten gleicher chemischer Zusammensetzung die Aufnahmegeschwindigkeiten annähernd gleich groß werden. Die resultierende mittlere Geschwindigkeit stellt dann die Benetzungsgeschwindigkeit dar; der Einfluß von Teilchenform und -größe ist annähernd ausgeschaltet.

5. Die von den gepreßten Farbkörpern aufgenommenen Flüssigkeitsvolumina werden vorwiegend durch die räumliche Ausfüllung des Preßkörpers bestimmt, da sie ungefähr parallel mit dem Porenvolumen gehen.

6. Die Anwendung der Meßmethode auf einige chemisch einfach gebaute, gebräuchliche Farbkörper von verschiedener Wasserbenetzbarkeit ergab für hydrophile Pulver relativ hohe Benetzungsgeschwindigkeiten und kleineren Flüssigkeitsbedarf gegenüber hydrophoben Stoffen mit

relativ kleinen Benetzungsgeschwindigkeiten und höherem Flüssigkeitsbedarf. Zwischen beiden Arten bestehen keine scharfen Grenzen. Graphit z. B. nimmt eine Art Mittelstellung ein. (Benetzungsgeschwindigkeit in der Größe der hydrophoben, Flüssigkeitsbedarf in der Größe der hydrophilen Stoffe.)

7. Benetzung mit Methylalkohol ergab gegenüber Wasser bei allen hydrophilen Pulvern mit einer Ausnahme ein größeres Flüssigkeitsvolumen und höhere Sauggeschwindigkeit. Gerade umgekehrt verhielten sich die Sedimentvolumina; in Methylalkohol sind alle Pulver sehr fein zerteilt und bilden kleinere Sedimentvolumina als in Wasser, wo teilweise eine leichte Flockung zu beobachten war.

8. Es bestehen Zusammenhänge zwischen den aufgenommenen Flüssigkeitsmengen der gepreßten Farbkörper und dem Ölbedarf der Pigmente zum Netzpunkt (Methode Gardner-Coleman).

Über Kapillarsysteme, XIX/8.

Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe.
(Experimenteller Teil.)

Von *Erich Manegold*.

(Eingegangen am 19. August 1937.)

(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

Da — unserer Kenntnis nach — bislang nicht der Versuch gemacht wurde, das experimentelle Material, das in der Literatur über die Permeabilität der kompakten und kohärenten Materie für gasförmige und gelöste Stoffe in größter Fülle vorliegt, zu sichten und quantitativ im cg^*s -System zu beschreiben, so schien uns diese Aufgabe allein schon wichtig genug, sie zu bearbeiten. Denn man muß immer beachten, daß die Durchlässigkeit bzw. die Permeabilität für die Charakterisierung der Hohlraumsysteme dieselbe Bedeutung besitzt wie etwa die elektrische oder thermische Leitfähigkeit für die Charakterisierung der Metalle bzw. Isolatoren, wobei uns die Bedeutung der ersteren Größen noch viel elementarer erscheint als die der letzteren.

Wenn man sich aber zwecks Strukturaufklärung von Hohlraumsystemen aus Durchlässigkeits- und Permeabilitätsmessungen Erfolg verspricht, so wird die obige Aufgabe einfach zur Notwendigkeit, wobei man sich aber gerade für derartige Strukturberechnungen das Blickfeld nicht weit und das Versuchsmaterial nicht zahlreich und verschiedenartig genug auswählen kann.

Die Sammlung und Sichtung des experimentellen Materials erschien uns zunächst nicht besonders schwierig. Es zeigte sich aber bald, daß fast alle Autoren eine voneinander abweichende Definition der Permeabilität zur quantitativen Kennzeichnung des untersuchten Materials benutzt haben. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, mußten alle Angaben umgerechnet und in das cg^*s -System übertragen werden. (Falls bei diesen Umrechnungen gegebenenfalls noch nachträgliche Korrekturen notwendig sein sollten, so liegt das in einigen Fällen an der Unklarheit der angegebenen Maßzahlen.) Die Verschiedenartigkeit der untersuchten Hohlraumsysteme, die große Bedeutung vieler der untersuchten Permeationen und die Strukturvorstellungen der Autoren trugen ferner dazu bei, daß aus einer geplanten tabellarischen Übersicht eine umfangreiche Mitteilung wurde, die nicht einmal den Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann und später ergänzt werden muß, wobei wir die schwache Hoffnung hegen, daß man künftig auf diesem Gebiet etwas mehr von dem recht nützlichen cg^*s -System Gebrauch machen möchte.

I. Permeationsuntersuchungen im homogenen System.

A. Diapermeationen.

1. Nitrozellulosemembranen. a) Von Manegold und Mitarbeitern¹⁾ wurde die Diapermeation von Elektrolyten und Nichteinktrolyten durch Kollodiummembranen abgestuften Hohlraumvolumens gemessen. Wir bringen hier nur die für eine 1 n HCl-Lösung gefundenen Werte, die auf 18° umgerechnet wurden.

Gleichzeitig werden auch die Werte der spezifischen Wasserdurchlässigkeit $Dd\eta$ angegeben.

Tabelle I.

Kollodium-Membran, Hohlraumvolumen W	1 n HCl, $k^* = 2,56 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec bei 18°	Spezifische Durchlässigkeit $Dd\eta$ $\cdot 10^{-12}$ qcm	Spezifische Permeabilität δ^*d/k^*
	Permeationskoeffizient δ^*d $\cdot 10^{-5}$ qcm/sec		
0,937	1,54	0,600	0,566
0,933	1,50	0,589	0,368
0,919	1,25	0,490	0,265
0,903	1,19	0,466	0,180
0,876	0,95	0,371	0,114
0,809	0,61	0,240	0,046
0,650	0,34	0,131	0,0135
(0,06)	$7,0 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	(0,00002)

b) Nowatke²⁾ untersuchte die Diapermeation von Elektrolyten und Nichteinktrolyten durch eine definierte Kollodiummembran bei 18°.

Die Lösungen waren 0,5 mol. Das Hohlraumvolumen der Membran betrug: $W = 0,906$.

Tabelle II.

Substanz	Diffusionskoeffizient k^* $\cdot 10^{-5}$	Permeationskoeffizient δ^*d $\cdot 10^{-5}$	Spezifische Permeabil. δ^*d/k^*
LiCl	1,08	0,345	0,319
NaCl	1,30	0,382	0,294
KCl	1,56	0,455	0,292
RbCl		0,484	
CsCl		0,476	
Harnstoff	1,18	0,354	0,299

In einer neueren Arbeit findet derselbe Verfasser folgende Werte: ($W = 0,905$, $d = 1,47 \cdot 10^{-2}$ cm, $t = 18^\circ$).

¹⁾ E. Manegold, Kolloid-Z. 49, 372 (1929); E. Manegold und K. Viets, Kolloid-Z. 56, 7 (1931).

²⁾ V. Nowatke, Kolloid-Z. 75, 283 (1936); Roczniki Chem. 16, 431 (1936).

Tabelle III.

Substanz	Diffusionskoeffizient k^* $\cdot 10^{-5}$	Permeationskoeffizient δ^*d $\cdot 10^{-5}$	Spezifische Permeabil. δ^*d/k^*
NaCl	1,3	0,374	0,288
NaNO ₃	—	0,338	—
CH ₃ ·COONa	—	0,266	—
KCl	1,56	0,423	0,272
KNO ₃	1,34	0,403	0,300
K ₂ CO ₃	—	0,2785	—
CaCl ₂	—	0,278	—
Harnstoff	1,18	0,346	0,293
Glukose	0,567	0,1842	0,325
Laktose	0,405	0,139	0,344
Koffein(1%)	0,565	0,161	0,285

2. Gipsdiaphragma. Die Diapermeation von Gasen durch Kapillarsysteme wurde schon von R. Bunsen³⁾ sehr sorgfältig an einem Gipsdiaphragma untersucht.

Das von Bunsen konstruierte „Diffusimeter“, das auch von anderen Forschern später viel benutzt wurde, beruht auf folgendem Prinzip:

Ein langer Glaszylinder trägt in seinem oberen ausgebauchten Ende ein Gipsdiaphragma, dessen Außenfläche mit einem Stöpsel verschlossen oder von einem Gasstrom gespült werden kann. Der am unteren Ende offene Zylinder enthält das zweite Gas, das während der ganzen Versuchsdauer unter demselben Druck steht wie das Spülgas (Atmosphärendruck). Die Konstanthaltung des Druckes wird dadurch erreicht, daß der gasgefüllte Zylinder mit seinem offenen Ende in Quecksilber bzw. Wasser soweit eintaucht, daß innerer und äußerer Meniskus bis auf 0,1 mm Hg bzw. 1 mm H₂O gleichhoch stehen. Die Beobachtung der Menisken wird mit einem Fernrohr und das Senken oder Heben des Glaszylinders mit einem Rad + Welle von großer Übersetzung durchgeführt.

Aus den angegebenen Daten läßt sich aber der Permeationskoeffizient nicht berechnen, da eine genaue Angabe über die Flächengröße und die Dicke des Diaphragmas nicht gemacht wurde.

Trotzdem sind seine Ergebnisse für uns wegen der Beantwortung folgender Fragen sehr wichtig:

a) „Wirken spezifische Anziehungen der Porenwandungen von Gasen durchströmter Diaphragmen bei den Diffusionserscheinungen mit?“

Antwort: Es finden keine spezifischen Anziehungen statt, sondern der Porenraum des Gipses wird ganz einfach nur mit dem Gas angefüllt.

b) „Stehen wirklich, wie es allgemein angenommen wird, die durch Diffusion ineinander geströmten Volumina zweier Gase im unge-

³⁾ R. Bunsen, Gasometrische Methoden (Braunschweig 1877), 267.

kehrten Verhältnis der Quadratwurzeln aus ihren spezifischen Gewichten?“

Antwort: Die Hohlräume des Gipses verhalten sich gegen hindurchströmende Gase nicht wie ein System von feinen Öffnungen in dünner Platte, sondern wie ein System kapillarer Röhren. Der Quotient der infolge Diffusion ausgetauschten Gasmengen ist während der Versuchsdauer konstant und unterscheidet sich erheblich von dem Quotienten aus den Quadratwurzeln der reziproken spezifischen Gewichte.

3. Bodensorten. Buckingham⁴⁾ verfolgt quantitativ die Diapermeation von CO₂ gegen Luft durch verschiedene Erdböden, deren Hohlraumvolumen gemessen wird. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ausgeführt. Diffusionskoeffizient CO₂ gegen Luft: $k^* = 0,216$ qcm/sec bei Zimmertemperatur.

Tabelle IV.

Bodensorte	Hohlraumvolumen W	Permeationskoeffiz. δ^*d	Spezifische Permeabilität	
			δ^*d/k^*	k_{ber}
Dünensand 4,8% H ₂ O	0,561	0,0826	0,382	0,262
	0,460	0,0471	0,218	0,223
Gartenlehm, lufttrocken	0,485	0,0473	0,218	0,201
18,6% H ₂ O	0,491	0,0529	0,245	0,219
Ton, lufttrocken	0,609	0,0526	0,244	0,142
19,6% H ₂ O	0,475	0,0441	0,204	0,195
20,1% H ₂ O	0,463	0,0389	0,180	0,181

Es handelt sich bei diesen Zahlen um „gewogene Mittelwerte“.

Der Verfasser gibt zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus den Permeationskoeffizienten eine empirisch gefundene Formel an, die folgendermaßen lautet:

$$k_{ber}^* = \frac{\delta^*d}{W^2} \quad (1)$$

In der letzten Spalte sind die nach dieser Formel berechneten Diffusionskoeffizienten angegeben. Bei den Strukturberechnungen werden wir auf diese Formel noch zurückkommen und ihr einen plausiblen Inhalt geben.

E. Buckingham berechnet ferner für verschiedene in 15 cm Tiefe vorhandene CO₂-Kon-

zentrationen des Erdbodens (Hohlraumvolumen = 0,4 gesetzt) die Volummenge — bei 25° und 760 mm — die in einem Tag und pro qm an die Erdoberfläche permeiert. Nach experimentellen Befunden variiert der CO₂-Gehalt der Bodenluft von 0,40 bis 1,5 Vol.-Proz. Die an die Oberfläche permeierte CO₂-Menge berechnet sich danach zu 8,6 bis 25,6 Liter, während der konventionelle Wert 7,5 Liter beträgt.

4. Holz (Leder, Pauspapier, Cellophan). Über die Permeation des Wasserdampfes durch verschiedene indische Hölzer, Leder, Pauspapier und Cellophan liegen Messungen von Narayanamurti⁵⁾ vor.

Der Verfasser trennt zwei Luftkammern durch 196 qcm große Scheiben der betreffenden Probe. Die Kammern enthalten an eine Wage aufhängbare Schalen, die mit gesättigten Lösungen bestimmter Wasserdampftension gefüllt sind⁶⁾. Zwei Propeller, in geringem Abstand beiderseits der Probescheibe angebracht, sorgen für eine gute Durchmischung. Ihre Umdrehungszahl wird stets auf dem konstanten Wert von $u = 1400$ /min gehalten (Versuchstemperatur ~20°).

Aus der Gewichtsänderung der Schalen wird der Permeationskoeffizient des Wasserdampfes berechnet. Der Verfasser berücksichtigt hierbei auch die ruhende Luftschicht auf den beiden Grenzflächen der Probescheibe, die von den Wasserdampfmolekülen durchwandert werden muß und deshalb einen Zusatzwiderstand zu dem der Probescheibe darstellt. Die Dicke dieser Schicht d_L wird mit Hilfe der experimentell ermittelten Wärmeübergangszahl α berechnet.

$$d_L = \lambda \cdot 100 \alpha; \lambda = \text{Wärmeleitvermögen der Luft} = 0,0228 \text{ kcal/m h. } ^\circ\text{C},$$

$$\alpha = \text{Wärmeübergangszahl bei } u = 1400/\text{min: } 50 \text{ kcal/qcm h. } ^\circ\text{C}.$$

$$d_L = 0,046 \text{ cm.}$$

Setzt man den freien Diffusionskoeffizienten des Wasserdampfes in der Luft $k_L^* = 0,2397$ qcm/sec (bei 20°), so resultiert für den Permeationskoeffizienten des Wasserdampfes durch die Probescheibe:

$$\frac{S}{t} = \frac{c_e - c_a}{\frac{d}{(\delta^*d)F} + \frac{2 d_L}{k_L^* \cdot F}}$$

oder

$$\frac{1}{(\delta^*d)} = \frac{F(c_e - c_a)t}{d \cdot S} - \frac{2 d_L}{d \cdot k_L^*} \quad (2)$$

Die Hölzer wurden in einem Behälter von ~100 Proz. relativer Feuchtigkeit aufbewahrt, und in folgender Reihenfolge wurde ihr Permeations-

⁴⁾ E. Buckingham, US. Dept. Agric. Bur. of Soils 1904, Bull. Nr. 25. „Contributions to our Knowledge of the Aeration of Soils.“ Zitiert nach B. A. Keen, „The physical Properties of the Soil“ (London 1931).

⁵⁾ D. Narayanamurti, Z. Ver. dtsh. Ing. Beih. Nr. 2, 13 (1936). „Versuche über die Feuchtigkeitsbewegung in Holz und anderen Körpern beim Trocknen und über das Wärmeleitvermögen feuchten Holzes.“

⁶⁾ Die Tensionsflüssigkeiten: Wasser ... relative Luftfeuchtigkeit 100 Proz., gesättigte KBr-Lösung 84 Proz., gesättigte KNO₃-Lösung 66 Proz., gesättigte K₂CO₃-Lösung 44 Proz., gesättigte CH₃-COOK-Lösung 20 Proz.

koeffizient gemessen: $c_e - c_a = 100-84$ Proz.,
84-66 Proz., 66-44 Proz., 44-20 Proz.

Der mittlere Wassergehalt bezieht sich auf
1 g der bei 100° getrockneten Hölzer.

Tabelle V.

Holzart und Richtung	Dicke <i>d</i> cm	Konzentrations- unter- schied ($c_e - c_a$) g/ccm $\cdot 10^{-6}$	Mittlere relative Luft- feuch- tigkeit Proz.	Mittler. Wasser- gehalt	Permeations- koeffi- zient $\delta \cdot d$
Tectona grandis („ringporig“)					
axial	1,105	2,87	91,7	0,188	0,0452
radial	0,972	2,74	91,8	0,180	0,0143
tangential	1,005	2,91	92,0	0,198	0,0115
Adina cordifolia („diffus porig“)					
axial	1,00	2,28	91,8		0,1352
radial	1,023	2,65	91,7		0,0822
tangential	1,038	2,82	91,7		0,0423
Dipterocarpus turbinatus („diffus porig“)					
axial	1,030	2,58	91,8		0,1915
radial	1,033	2,73	92,0	0,244	0,0337
tangential	1,001	3,01	91,7		0,0260
Dalbergia sissoo					
radial	1,003	2,78	92,0	0,166	0,0152

Variiert man die mittlere relative Luftfeuchtigkeit in den beiden Kammern, so nehmen die Zahlen des Permeationskoeffizienten stark ab (Tabelle VI).

Die — auch von verschiedenen anderen Autoren beobachtete — Variation des Permeationskoeffizienten mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft wird, nach unserer Ansicht, verschwinden, wenn man den Absorptionskoeffizienten der Probe für Wasserdampf berücksichtigt. Es liegt hier sehr wahrscheinlich eine Permeation im gemischten System vor.

Es ist sehr schade, daß vom Verfasser nicht das Hohlraumvolumen der verschiedenen Proben gemessen wurde.

5. Leder. Wilson und Lines⁷⁾ messen die spezifische Permeabilität des Leders für Wasserdampf.

Die von den Verfassern benutzte Apparatur ist recht roh. Eine Lederscheibe (von 1,267 qcm freiem Querschnitt) wird in einen Rahmen eingespannt, der auf eine mit konz. H_2SO_4 gefüllte Flasche aufgeschoben wird.

Diese Flasche wird dann bei konstanter Temperatur in einen Exsikkator gestellt, dessen Luft mit Wasserdampf gesättigt ist. In bestimmten Zeitintervallen wird aus der Gewichtszunahme des Gefäßes die

⁷⁾ J. A. Wilson und G. O. Lines, Ind. Engng. Chem. 17, 570 (1925). „The Ventilating Properties of Leather.“

Tabelle VI.

Probe- scheibe	Dicke <i>d</i> cm	Konzentrations- unter- schied ($c_e - c_a$) g/ccm $\cdot 10^{-6}$	Mittlere relative Luft- feuch- tigkeit Proz.	Mittl. Wasser- gehalt	Permeations- koeffi- zient $\delta \cdot d$
Tectona grandis					
axial	1,105	2,87	91,7	0,188	0,0452
	1,104	2,78	74,6	0,159	0,0311
	1,104	3,72	55,7	0,111	0,0179
	1,103	3,55	34,6	0,074	0,0114
Dipterocarpus turbinatus					
axial	1,03	2,58	91,8		0,1915
	1,04	2,82	73,8		0,0586
	1,028	3,71	55,3		0,0464
Adina cordifolia					
tangential	1,038	2,82	91,7		0,0423
	1,028	2,85	74,9		0,0161
	1,013	3,76	55,2		0,0102
	1,005	3,50	34,8		0,0036
radial	1,023	2,65	91,7		0,0822
	1,014	2,93	74,8		0,0329
	0,99	3,72	55,12		0,0166
Pauspapier	0,008	2,19	92,4		0,0116
	0,008	2,56	75,2		0,0036
	0,008	3,75	55,1		0,0010
	0,008	4,10	32,3		0,0003
Leder	0,127	2,59	91,7		0,0199
	0,123	3,34	74,9		0,0109
	0,120	3,95	55,0		0,0090
	0,1185	3,31	35,1		0,0082
Cellophan Tonplatte	0,001	2,47	92,0		0,0012
	0,269	2,52	91,4		0,0344

permeierte Wasserdampfmenge ermittelt. Dann wird die Lederscheibe aus dem Rahmen herausgenommen und derselbe Versuch ohne Leder ausgeführt.

Der Quotient aus den in gleichen Zeiten seitens der H_2SO_4 aufgenommenen Wassermengen ist theoretisch mit dem Zahlenwert der spezifischen Permeabilität identisch:

$$\frac{\text{Aufgenomm. Wassermenge mit Lederscheibe}}{\text{Aufgenomm. Wassermenge ohne Lederscheibe}} = \frac{\delta \cdot d}{k \cdot d}$$

Für verschiedene Versuchstemperaturen, bei denen stets die relative Feuchtigkeit der unter Atmosphärendruck stehenden Luft über dem Leder 100 Proz. und über der konz. H_2SO_4 0 Proz. betrug, ergaben sich die Werte von Tab. VII.

Benutzt man statt der konz. H_2SO_4 verschiedene konzentrierte wässrige H_2SO_4 -Lösungen, so kann man bei konstanter Temperatur (von 25°) die Konzentration des Wasserdampfes innerhalb der Flasche variieren, während sie außerhalb stets auf 100 Proz. gehalten wird.

$$c_e = 100 \text{ Proz.}, c_a = x \text{ Proz.}$$

Tabelle VII. Vegetabilisch gegerbtes Leder.
Wasseraufnahme in 24 Stunden.

Temp. C°	Mit Leder g H ₂ O	Ohne Leder g H ₂ O	Spezifische Permeabilität δ^*d/k^*
5	0,071	0,098	0,72
20	0,192	0,286	0,67
25	0,236	0,360	0,66
30	0,328	0,505	0,65
35	0,430	0,660	0,65
40	0,560	0,863	0,65
45	0,765	1,214	0,63

im Mittel: 0,66

Auch bei diesen Versuchen fanden die Verfasser für die spezifische Permeabilität denselben Zahlenwert wie vorher.

Tabelle VIII.

Ca Proz.	Mit Leder g H ₂ O	Ohne Leder g H ₂ O	Spezifische Permeabilität δ^*d/k^*
0	0,236	0,360	0,66
20	0,179	0,282	0,63
40	0,143	0,217	0,66
60	0,091	0,134	0,68
80	0,051	0,078	0,65
100	0,000	0,000	—

im Mittel: 0,66

Diese Übereinstimmung der δ^*d/k^* -Werte ist, bei der sicherlich nicht einwandreien Ver-

suchsausführung, überraschend gut. Setzen wir den Diffusionskoeffizienten des Wasserdampfes durch Luft bei 25° gleich 0,24 qcm/sec (Winkelmann), so beträgt der Permeationskoeffizient des Wasserdampfes für das untersuchte Leder:

$$\delta^*d = 0,158 \text{ qcm/sec.}$$

Die Verfasser messen nun in derselben Weise für verschiedene Ledersorten (Fleischseite gegen feuchte Atmosphäre) die spezifische Permeabilität für Wasserdampf bei 25°. Gleichzeitig ermitteln sie auch das Luftvolumen (in ccm), das bei 25° unter einer Druckdifferenz von 63,5 cm (Hg?) durch 1 qcm einer d cm dicken Leder-scheibe in 1 Minute hindurchströmt (die Luft ist mit Wasserdampf gesättigt).

Dieses Luftvolumen wird unter dem herrschenden Atmosphärendruck gemessen und als „Relative Porösität“ bezeichnet. Durch Multiplikation mit dem Faktor $3,32 \cdot 10^{-5}$ erhalten wir die von uns benutzte Gasdurchlässigkeit D_G und durch weitere Multiplikation mit dem Viskositätskoeffizienten der Luft ($\eta = 1,85 \cdot 10^{-7}$) und der Lederdicke d die spezifische Gasdurchlässigkeit $D_G d \eta$.

Das Hohlraumvolumen (W) ist leider von den Verfassern nicht experimentell ermittelt worden. Wir hätten sonst alle Daten zur Verfügung, um die Kapillarstruktur des Leders rechnerisch behandeln zu können.

Tabelle IX.

Lederart	Dicke d cm	Spezifische Permeabilität δ^*d/k^*	Permeations- koeffizient δ^*d	Spezifische Gasdurchlässig- keit $D_G d \eta$
Vegetabil. gegerbtes Kalbleder	0,123	0,82	0,197	480 · 10 ⁻¹²
	0,140	0,72	0,173	330
	0,187	0,71	0,170	684
	0,117	0,67	0,161	57,5
Chromgegerbtes Kalbleder	0,123	0,76	0,182	596
	0,110	0,76	0,182	400
	0,096	0,71	0,170	132
	0,115	0,68	0,163	196
Patent-Leder (Chrome Rind)	0,116	0,06	0,0145	0
Patent-Leder (Chrome Fohlen)	0,131	0,06	0,0145	0
Sohlleder, vegetabl.	0,519	0,34	0,0815	137
Sohlleder, chrom.	0,479	0,04	0,0095	0
Ziegenleder, geglätt., chrom.	0,096	0,52	0,125	2,9
	0,091	0,70	0,168	210
Fohlenleder, vegetabl.	0,187	0,74	0,178	491
Schaaflleder, vegetabl.	0,176	0,75	0,180	210
Hirschleder, vegetabl.	0,153	0,75	0,180	217
Schweinleder, vegetabl.	0,185	0,76	0,182	2100
Schweinleder, chrom.	0,164	0,61	0,146	122
Rind-Geschirrlleder, vegetabl.	0,523	0,05	0,012	0
Army upper. Rind. chrom. retan.	0,248	0,52	0,125	218
Jagdstiefel, Rind. Chrom.	0,304	0,36	0,0575	41
Segeltuch	0,061	0,94	0,226	1270
Gummi	0,100	0	0	0

Die Tabelle IX gibt einen Überblick über die gefundenen Zahlenwerte.

(NB. Handelt es sich bei der obigen Druckdifferenz nicht um 63,5 cm Hg, sondern um 63,5 cm Wassersäule, so müssen die hier angegebenen $D_G \cdot d\eta$ -Werte mit 13,6 multipliziert werden.)

Die undurchlässigen Ledersorten enthalten große Appreturmengen (Öle oder Wachse, z. B. Patentleder, Geschirrlleder).

Das vegetabilisch gegerbte Sohlleder enthält 3 Proz. Fett.

Das chromgegerbte Sohlleder enthält 27 Proz. Fett.

Um den Einfluß des Ölgehalts auf die Permeabilität des Leders zu studieren, wird vegetabilisch gegerbtes Kalbleder völlig mit CHCl_3 entfettet und dann in Lösungen von Klauenfett in CHCl_3 eingeweicht. Die Proben werden vom CHCl_3 befreit und ausgemessen.

Tabelle X.

g Öl/100 g Leder	Dicke d cm	Spezifische Permeabilität δ^*d/k^*	Permeationskoeffizient δ^*d	Spezifische Gasdurchlässigkeit $D_G d\eta \cdot 10^{+12}$
0,00	0,120	0,77	0,185	207
1,81	0,122	0,72	0,173	157
3,52	0,141	0,71	0,170	166
4,93	0,126	0,73	0,175	164
6,94	0,131	0,76	0,182	164
10,51	0,132	0,70	0,168	124
13,06	0,128	0,70	0,168	116
18,21	0,135	0,58	0,139	48,1
26,24	0,120	0,50	0,120	18,5
28,01	0,139	0,17	0,041	0
40,06	0,122	0,08	0,019	0

Von Interesse ist noch der Einfluß der Appretur auf die Permeabilität. Proben nicht appretierten vegetabilisch gegerbten Kalbleders werden nacheinander mit Appreturschichten bedeckt. Nach jeder Bedeckung werden sie getrocknet und mit Wolle poliert. Das Gewicht der Deckschicht ergibt sich aus dem Gewichtsverlust der Appreturlösung (wässrige Lösung von Kasein und eine Kolloidiumlösung in Äther-Alkohol).

Bei vegetabilisch und chromgegerbten Kalbledersorten ist die Permeationsgeschwindigkeit des Wasserdampfes dieselbe, gleichgültig ob die Narbenseite mit der trockenen oder feuchten Atmosphäre in Berührung stand. Beim Patentleder ergeben sich große Unterschiede:

Fleischseite gegen feuchte Atmosphäre:

$$\delta^*d/k^* = 0,06 \quad \delta^*d = 0,0145.$$

Tabelle XI.

mg Kasein /100 qcm Leder	Dicke d cm	Spezifische Permeabilität δ^*d/k^*	Permeationskoeffizient δ^*d	Spezifische Gasdurchlässigkeit $D_G d\eta \cdot 10^{+12}$
0,00	0,101	0,77	0,185	214
5,6	0,113	0,72	0,173	242
14,0	0,111	0,72	0,173	47,7
28,0	0,122	0,69	0,166	33,8
35,0	0,113	0,72	0,173	25,7
70,0	0,115	0,64	0,153	10,6
85,4	0,113	0,57	0,137	12,5
106,4	0,111	0,59	0,141	53,9
130,2	0,122	0,52	0,125	16,5
148,4	0,113	0,60	0,143	36,2
168,0	0,115	0,56	0,134	27,6
mg Kolloidium/100 qcm Leder				
0,00	0,101	0,77	0,185	214
19,6	0,115	0,76	0,182	239
36,4	0,118	0,67	0,161	156
46,2	0,120	0,63	0,151	38,3
65,8	0,127	0,57	0,137	32,0
84,0	0,118	0,45	0,108	20,3
96,0	0,115	0,39	0,094	8,5
112,0	0,118	0,16	0,038	0
147,0	0,127	0,21	0,050	0
168,0	0,118	0,17	0,041	0

Narbenseite gegen feuchte Atmosphäre:

$$\delta^*d/k^* = 0,20 \quad \delta^*d = 0,048.$$

B. In- bzw. Expermeation.

6. Gelatinegele. Friedmann und Krämer*) messen den Permeationskoeffizienten verschiedener Nichteletrolyte bei Verwendung verschieden konzentrierter wässriger Gelatinegele. Versuchstemperatur 5°.

Das Hohlraumvolumen wurde von den Verfassern nicht gemessen. Wir haben es nach der Formel

$$W = \frac{100 - p/q}{100}$$

aus dem angegebenen Prozentgehalt p des Gels berechnet, wobei wir für das spezifische Gewicht der Gelatine den Wert $\rho = 1,42$ benutzten.

Die Versuchsausführung ist in der vorhergehenden Mitteilung ausreichend gekennzeichnet.

7. Der Gerbvorgang. Zu den technisch wichtigsten Inpermeationsvorgängen gehört die Gerbung tierischer Haut. Wir betrachten sie als

*) L. Friedmann und E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. 52, 1295, 1305, 1311 (1930). „The Structure of Gelatine Gels from Studies of Diffusion.“

Tabelle XII.

Gehalt des Gels	Hohlraum- volumen	Permeations- koeffizient	Spezifische Permeabilität	Permeations- koeffizient	Spezifische Permeabilität
<i>p</i> Proz.	<i>W</i>	Minimalwerte δ^*d	δ^*d/k^*	Mittelwerte δ^*d	δ^*d/k^*
6 Proz. Harnstofflösung, $k^* = 0,829 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec bei 5°					
Expermeation					
2,9	0,98	$0,605 \cdot 10^{-5}$	0,73	$0,644 \cdot 10^{-5}$	0,776
3,7	0,975	0,615	0,74	0,637	0,769
4,7	0,97	0,560	0,675	0,608	0,734
10,0	0,93	0,500	0,603	0,542	0,654
15,0	0,90	0,436	0,526	0,513	0,619
20,0	0,86	0,362	0,436	0,416	0,502
3 Proz. Glycerinlösung, $k^* = 0,489 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec bei 5°					
Inpermeation					
2,0	0,986	$0,354 \cdot 10^{-5}$	0,724	$0,406 \cdot 10^{-5}$	0,830
3,8	0,973	0,363	0,742	0,390	0,798
4,2	0,970	0,300	0,614	0,370	0,756
5,0	0,965	0,304	0,621	0,356	0,728
7,5	0,948	0,210	0,429	0,323	0,660
9,1	0,936	0,237	0,485	0,296	0,605
10,0	0,930	0,231	0,472	0,253	0,517
12,5	0,912	0,187	0,382	0,249	0,509
5 Proz. Rohrzuckerlösung, $k^* = 0,218 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec bei 5°					
Inpermeation					
3,8	0,973	$0,144 \cdot 10^{-5}$	0,661	$0,209 \cdot 10^{-5}$	0,959
4,3	0,970	0,145	0,666	0,184	0,845
5,7	0,960	0,167	0,767	0,186	0,853
6,9	0,950	0,132	0,606	0,148	0,679
7,6	0,948	0,124	0,570	0,135	0,619
10,35	0,930	0,098	0,449	0,107	0,491

eine „Inpermeation“ des Gerbstoffs in das Kapillarsystem der tierischen Haut, die allerdings mit einer starken Sorption des eingedrungenen Gerbstoffs seitens der Kapillarwand verbunden ist.

Dieser letztere Umstand macht es unmöglich, aus der eingedrungenen Gerbstoffmenge den Permeationskoeffizienten des Gerbstoffs exakt zu berechnen. Solange die Gerbstoffteilchen noch in ungegerbte Hautschichten eindringen und von ihnen sorbiert werden, hat es überhaupt wenig Sinn, von einer störungsfreien Inpermeation zu sprechen, denn man muß sich stets klarmachen, daß die normale Konzentrationsverteilung des eindringenden Teilchens durch irgendwelche Reaktionen mit dem Wandmaterial stark beeinflußt wird.

Sehr wahrscheinlich verläuft die Inpermeation der Gerbstoffe in die tierische Haut viel schneller, als sie sich unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Gerbwirkung, abspielen würde.

Diese Schwierigkeiten lassen es verständlich erscheinen, daß man das Hauptaugenmerk auf

die relativ leicht meßbare Inpermeationstiefe der Gerbstoffe in die tierische Haut richtete und aus ihrer Größe einen Geschwindigkeitskoeffizienten für den Gerbvorgang zu berechnen versuchte.

In dem vorhergehenden mathematischen Teil wurden die theoretischen und experimentellen Ergebnisse Fürth's bei den Inpermeationsvorgängen in Gelatinegele ausführlich diskutiert. Wir haben gesehen, daß sich keine exakte Beziehung zwischen dem Permeationskoeffizienten und der Inpermeationstiefe i aufstellen läßt, und daß die Beziehung $(\delta d)_i = 0,294 i^2/t$ nur eine halbempirische Näherungslösung darstellt.

Wir können zufrieden sein, wenn mit Hilfe dieser Gleichung die Größenordnung des Permeationskoeffizienten richtig herauskommt.

Quantitative Untersuchungen über die Inpermeation der Gerbstoffe in die tierische Haut sind uns in der Literatur nur recht spärlich begegnet. Wir fanden nur zwei Arbeiten, die sich für unsere Zwecke auswerten ließen, nämlich eine Arbeit von Stather und die früher zitierte Arbeit von Stykan.

a) Stather⁹⁾ verfährt folgendermaßen:

„Für die einzelnen Versuchsreihen wurden jeweils unmittelbar nebeneinander liegende Streifen von ca. 12 cm Länge und 3 cm Breite mit einer durchschnittlichen Stärke von etwa 6,5–7 mm in 200 cm der betreffenden unfiltrierten Gerblösungen eingehängt, die Gerblösungen alle 24 Stunden erneuert und nach 6, 24, 48 und 72 Stunden Gerbdauer von den einzelnen Hautstreifen nach Abschneiden der Randzone ein etwa 1 cm breiter Streifen abgetrennt. Davon wurden nach gutem Auswaschen 20 μ starke Gefrierschnitte angefertigt, diese nach Ausbreiten auf einem Objektglas mit 1proz. $K_2Cr_2O_7$ Lösung ausgefärbt, ausgewaschen und nach Bedecken mit einem Deckgläschen in wässrigem Medium die vom Gerbstoff von der Narbenseite aus eingedrungene, dunkel gefärbte Schicht bei zehnfacher Vergrößerung im mikrophotographischen Apparat an je zwei Schnitten ausgemessen. Ebenso wurde jeweils die Schichtdicke ermittelt. — Keiner der in den Extrakten enthaltenen Nichtgerbstoffe ergibt mit $K_2Cr_2O_7$ eine Dunkel-färbung.“

Auf Grund ausgedehnten Versuchsmaterials gelangt Stather zu der empirischen Beziehung:

$$E = K \sqrt{h}. \quad (3)$$

E bezeichnet hierin das „Eindringungsvermögen“ ausgedrückt in Prozenten der angegebenen Hautdicke (d cm)

$$E = \frac{i \cdot 100}{d}$$

h = Zeit in Stunden, für die Inpermeationsweite i cm, K = Diffusionskonstante des untersuchten Gerbstoffs.

Schon eine einfache Dimensionsbetrachtung zeigt, daß die Größe K nicht mit dem üblichen Diffusionskoeffizienten k^* verglichen werden kann, denn K hat die Dimension $\text{cm}/\sqrt{\text{Zeit}}$, während k die Dimension qcm/Zeit aufweist. Wir wollen deshalb den Stather'schen Koeffizienten als „Gerbkoeffizienten“ bezeichnen.

Quadriert man den Gerbkoeffizienten, so wird er mit dem Diffusions- bzw. Permeationskoeffizienten dimensionsgleich:

$$K^2 = E^2/h.$$

Diese Beziehung stimmt nun mit der von Fürth gefundenen und theoretisch begründeten Formel überein. Drücken wir E durch die Inpermeationsweite i cm und die Zeit durch sec (t) aus, so ergibt sich:

$$\frac{K^2}{3600} = \frac{i^2 \cdot 10^4}{d^2 t} \quad \text{oder}$$

$$\frac{i^2}{t} = \frac{K^2 d^2}{10^4 \cdot 3600} \text{ qcm/sec.}$$

⁹⁾ F. Stather, Collegium 1933, 316. „Vergleichende Untersuchungen über das Diffusionsvermögen verschiedener pflanzlicher Gerbstoffe in tierischer Haut.“

da die Hautdicke im Durchschnitt 0,675 cm beträgt, so lautet die Umrechnungsgleichung:

$$\frac{i^2}{t} = 1,266 \cdot 10^{-8} K^2.$$

Nach Multiplikation mit dem empirischen Faktor 0,294 erhalten wir für den Permeationskoeffizienten der Gerbstoffe unter Benutzung der von Stather angegebenen „Gerbkoeffizienten K “

$$\delta^* d = 0,372 \cdot 10^{-8} K^2 \text{ qcm/sec.}$$

Tabelle XIII.

Die Permeationskoeffizienten der 0,75proz. Gerbstofflösungen für tierische Hautblöbe (vom Narben aus): Gerbtemperatur 15–20°. p_H der Lösung: natürlicher p_H der Gerbextrakte. p_H der Hautblöbe: 6,5–6,6.

Art des Gerbstoffs	Gerbkoeffizient K_{mittel}	Permeationskoeffizient $\delta^* d_{\text{mittel}} \cdot 10^{+8}$	
Fichtenrinde	1,2	0,536	
Mangrovenrinde . . .	2,0	1,49	
Myrobalanen	2,1	1,64	
Sumach	2,2	1,80	
Quebracho, unbeh. . .	2,7	2,71	
Kastanienholz	2,8	2,92	
Eichenholz	2,9	3,13	
Algarobilla	3,1	3,56	
Mimosarinde	3,3	4,06	
Quebracho sulf. . . .	3,5	4,56	
Valonea	3,8	5,36	
Gambir	4,3	6,89	

In 4,5proz. Gerbstofflösungen erhält man folgende Werte:

Fichtenrinde	3,9	5,66	$q=10,5$
Mangrovenrinde . . .	5,1	7,15	4,8
Myrobalanen	5,5	8,25	5,03
Sumach	5,8	12,50	6,95
Quebracho, unbeh. . .	5,6	11,68	4,3
Kastanienholz	6,3	14,75	5,05
Eichenholz	5,6	11,68	3,72
Algarobilla	6,3	14,75	4,15
Mimosarinde	7,0	18,20	4,48
Quebracho sulf. . . .	7,6	21,50	4,70
Valonea	7,8	22,60	4,21
Gambir	8,8	28,80	4,18

In der letzten Spalte findet sich unter dem Symbol q der Zahlenfaktor, der angibt, um wieviel der Permeationskoeffizient in 4,5proz. Lösung größer ist als in 0,75proz. Lösung. Der mittlere Wert dieses Faktors beträgt:

$$q_{\text{mittel}} = 5,16,$$

während für das Konzentrationsverhältnis der Wert 6 resultiert.

Setzt man das Molekulargewicht der Gerbstoffe $M = 10000$, so liefert die Exner'sche Beziehung

$$k = \frac{5,75}{\sqrt{M}} \text{ für den Diffusionskoeffizienten}$$

$$k = 5,72 \cdot 10^{-2} \text{ qcm/Tag oder}$$

$$k^* = 6,65 \cdot 10^{-7} \text{ qcm/sec.}$$

b) Rechnet man aus den Messungen Stykan's¹⁰⁾ die Permeationskoeffizienten aus, so resultieren folgende Werte:

20 g Gerbstoff/Liter. $p_H = 4,0-4,25$. Die Brühe wird täglich erneuert. Temperatur 19 bis 20°. Volumen der Brühe ist stets sechsmal größer als das in ihr befindliche Volumen der Haut.

Die Impermeationsweite wurde täglich an Schnitten beobachtet und unter dem Mikroskop ausgemessen.

Tabelle XIV.

Gerbstoff	Blößen- dicke d cm	Zeit t sec $\cdot 10^{-5}$	In- perme- ations- weite i cm	Permea- tions- koeffiz. $\delta^* d$ $\cdot 10^{-8}$
A. Grubengerbung (ruhende Brühe)				
Weide	0,40	2,32	0,2	5,07
		3,48	0,272	6,25
		6,95	0,40	6,75
	0,375	2,32	0,168	3,58
		3,48	0,218	4,01
		6,95	0,312	4,12
Eiche	0,500	11,58	0,375	3,57
		2,32	0,165	3,44
		3,48	0,205	3,55
		6,95	0,340	4,89
		19,70	0,500	3,73
B. Faßgerbung (bewegte Brühe)				
Weide	0,420	2,32	0,273	9,46
		3,48	0,344	9,96
		4,64	0,420	11,18
	0,520	2,32	0,250	7,93
		3,48	0,354	10,60
		4,64	0,411	10,70
		8,11	0,520	9,80

Die Übereinstimmung mit den Stather'schen Resultaten ist durchaus befriedigend.

Hinsichtlich der von Stykan formulierten „mathematischen“ Grundlagen der Gerbung sind noch einige Bemerkungen zu machen:

1. Um aus der auf S. 19 angegebenen Gleichung:

$$x_1/x_2 = c^{1/2} \sqrt{1/\eta}$$

diejenigen Werte von c und η zu bestimmen, für die der Quotient x_1/x_2 ein Maximum darstellt, wird die

¹⁰⁾ B. M. Stykan, Kolloid-Beih. 45, 1 (1937). „Die mathematischen Grundlagen der Gerbung.“

Differentiation falsch durchgeführt. Es müssen vielmehr folgende Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein:

$$\frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\sqrt[3]{c^2}}{\sqrt{\eta}} \right) = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\sqrt[3]{c^2}}{\sqrt{\eta}} \right) = 0,$$

$$\text{d. h.} \quad \frac{1}{\sqrt{\eta}} \frac{2}{3} c^{-1/2} = 0 \quad \text{und} \quad -\sqrt[3]{c^2} \frac{1}{2} \eta^{-3/2} = 0.$$

Es gibt aber kein Wertepaar (c, η) , das diese Gleichungen erfüllt, also hat die Funktion auch kein Maximum.

2. Die formal richtigen Gleichungen (35) und (36) laufen leer. Es ist Stykan unbenommen, die Summen der partiellen Ableitungen als „volle Ableitung“ zu definieren, wenn aber damit das totale Differential gemeint sein soll, so sind die Gleichungen inhaltlich falsch. Es muß dann heißen:

$$dx = \frac{\partial x}{\partial c} dc + \dots + \frac{\partial x}{\partial r} dr.$$

Die vollkommen zwecklose Integration Stykan's gibt nicht mehr als schon in den Gleichungen (30) bzw. (31) explizite dargestellt ist.

3. Stykan schreibt ferner: „Während des Gerbvorganges sind die Kapillaren der Haut mit Wasser gefüllt, und die Gerbstoffteilchen sind bestrebt, in der wässrigen Lösung unter einem konstanten Druck in die Kanalaräume der Haut zu dringen. Entsprechend dem Beispiel von vant'Hoff sind wir berechtigt anzunehmen, daß die Gesetze des Eindringens der dispergierten Gerbstoffteilchen in die wassergefüllten Kapillaren in Analogie mit dem Gesetz von Hagen-Poiseuille und den Gesetzen der Strömung von Gasen durch Kapillaren gleichzusetzen sind.“ Es ist nicht klar verständlich, was hier der Ausdruck: „in Analogie ... gleichzusetzen“ besagen soll. Wir wollen nicht annehmen, daß der Verfasser eine „Diffusion“ mit einer „Strömung“ identifizieren will, denn bei der Diffusion ist — ganz abgesehen von der inneren Unrichtigkeit einer derartigen Vorstellung — die im stationären Zustand durch eine Pore hindurchdiffundierte Substanzmenge proportional r^2 , während sie bei der Schichtenströmung proportional r^4 ist.

8. Die Verdampfung aus Kanälen und Löchern. Die Verdampfung einer Flüssigkeit aus einer einseitig offenen Röhre oder aus einem Becken stellt einen Vorgang dar, der bei vielen Expermeationen z. B. bei der Porenverdunstung der Laubbäume und der Austrocknung feuchter Hohlraumssysteme eine große Rolle spielen kann.

Eine exakte mathematische Behandlung dieses Verdampfungsprozesses verdanken wir Stefan¹¹⁾.

a) Eine einseitig offene Röhre vom Querschnitt $r^2\pi$ sei bis zu einer konstanten Höhe mit einer Flüssigkeit gefüllt. Der Abstand des Meniskus von der Röhrenöffnung möge h cm betragen. Die Röhre befindet sich in der freien Luft vom Atmosphärendruck p . Bezeichnet man

¹¹⁾ J. Stefan, Wien. Ber. 68, 2. Abt., 385 (1873). „Versuche über Verdampfung.“ Ann. Physik u. Chem. N. F. 41, 725 (1890). „Über die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion.“

den Dampfdruck des Flüssigkeitsmeniskus mit p_e^0 , so gilt für den stationären Verdampfungszustand die Gleichung:

$$v(p - p_e) = -k^* r^2 \pi t \frac{dp_e}{dx}$$

v = das unter dem Druck p und bei der Versuchstemperatur gemessene Dampfvolumen in ccm, das in t sec durch den Röhrenquerschnitt hindurchwandert, k^* = Diffusionskoeffizient Dampf — Luft. qcm/sec.

Für die Randbedingungen $x = 0, p_e = p_e^0$,
 $x = h, p_e = p_a$,

lautet das Integral:

$$k^* = \frac{v \cdot h \cdot 0,4343}{r^2 \pi t \log \left[\frac{p - p_a}{p - p_e^0} \right]} \text{ qcm/sec.} \quad (4a)$$

Wird der Meniskus in der Röhre nicht künstlich auf konstanter Höhe gehalten, sondern sinkt er nach Maßgabe der verdampften Flüssigkeitsmenge, so gilt der Differentialansatz:

$$\varrho_G \cdot v \cdot dt = \varrho_F \cdot r^2 \cdot \pi \cdot dx.$$

ϱ_F bzw. ϱ_G sind die spezifischen Gewichte des Dampfes bzw. der Flüssigkeit, beide gemessen unter den Versuchsbedingungen.

Setzt man v aus der obigen Gleichung ein, so liefert die Integration:

$$k^* = \frac{\varrho_F \cdot x^2 \cdot 0,4343}{\varrho_G \cdot 2 \cdot t \log \left[\frac{p - p_a}{p - p_e^0} \right]} \quad (5a)$$

ϱ_G kann hierin nach der Gleichung

$$\varrho_G = \frac{(\varrho_0)_G p^{273}}{p_0 T}$$

durch das auf Normalbedingungen reduzierte spezifische Gewicht des Dampfes $(\varrho_0)_G$ ausgedrückt werden.

(NB. In den Stefan'schen Formulierungen — Ann. Phys. u. Chem. — befindet sich ein Druckfehler: In der Formel (21) und allen daraus abgeleiteten Gleichungen muß der Faktor 2 aus dem Nenner in den Zähler gebracht werden.)

b) Vollzieht sich dieser Verdampfungsprozeß unter den gleichen Bedingungen an einem wassergefüllten Porensystem, so berechnet sich der Permeationskoeffizient nach den Gleichungen:

$$\delta^* d = \frac{V h \cdot 0,4343}{F \cdot W \cdot t \log \left[\frac{p - p_a}{p - p_e^0} \right]} \text{ qcm/sec} \quad (4b)$$

(Alle Poren verlaufen senkrecht zur Oberfläche.) oder bei fallendem Meniskus:

$$\delta^* d = \frac{\varrho_F x^2 \cdot 0,4343}{\varrho_G \cdot 2 t \log \left[\frac{p - p_a}{p - p_e^0} \right]} \text{ qcm/sec.} \quad (5b)$$

c) Von großem Interesse sind auch die Stefan'schen¹²⁾ Formulierungen „Über die Verdampfung aus einem kreisförmig oder elliptisch begrenzten Becken“. Bildet die verdampfende Flüssigkeitsfläche einen kreisförmigen Teil einer unendlich ausgedehnten Ebene, die den Dampf weder sorbiert noch durchläßt, und bezeichnet p_a den Partialdruck des Dampfes in der ungesättigten, ruhenden Luft und p_e^0 den Sättigungsdampfdruck der Flüssigkeit, so gilt:

$$\frac{v}{t} = \frac{4 k^* r}{0,4343} \log \left[\frac{p - p_a}{p - p_e^0} \right] \text{ cm/sec.} \quad (6a)$$

Das in der Zeiteinheit aus einer $r^2 \pi$ qcm großen Flüssigkeitsoberfläche entsandte Dampfvolumen ist also unter den obigen Bedingungen proportional dem Radius der Kreisfläche und nicht dem Querschnitt derselben.

„Die nahe an dem Rande liegenden Teile der Oberfläche der Flüssigkeit senden viel mehr Dampf aus als die in der Mitte liegenden. Die Strömungslinien, die aus der ersten austreten, divergieren, und die Flächen gleichen Druckes liegen hier näher aneinander als über der Mitte, aus welcher die Strömungslinien nahezu parallel zueinander austreten.“ (Völlige Analogie mit dem Kraftlinienbild eines Scheibenkondensators.)

Die Verdampfung aus elliptisch begrenzten Flächen kann man in einem ziemlich weiten Bereich mit der Verdampfung aus einer Kreisfläche von gleicher Flächengröße identifizieren. Ist das Achsenverhältnis 4:1, so beträgt der Fehler erst 10 Proz.

Ist der Dampf nicht Bestandteil der Atmosphäre ($p_a = 0$) und ist $p_e^0 < p$, so kann man

$$\ln \left(\frac{1}{1 - p_e^0/p} \right) = -\ln(1 - p_e^0/p) = p_e^0/p$$

setzen und erhält:

$$\frac{v}{t} = 4 k^* r p_e^0/p.$$

Hat p_a einen endlichen Wert, der aber auch klein gegen p ist, so gilt:

$$\frac{v}{t} = 4 k^* r \frac{(p_e^0 - p_a)}{p}.$$

d) Die Übertragung dieser Verhältnisse auf ein ideales porenförmiges Kanalsystem, dessen kreisförmige Porenöffnungen sich bei der Verdampfung nicht gegenseitig stören, ergibt:

$$\frac{V}{F t} = \frac{4 k^* W}{r \pi \cdot 0,4343} \log \left[\frac{p - p_a}{p - p_e^0} \right] \text{ cm/sec.} \quad (6b)$$

¹²⁾ J. Stefan, Wien. Ber. 83, 943 (1881); Ann. Physik u. Chem. N. F. 17, 550 (1882); vgl. A. Winkelmann, Ann. Physik u. Chem. 35, 401 (1888). „Über die Verdampfung von einzelnen Teilen einer kreisförmigen freien Oberfläche.“

Man kann nun die Frage stellen, welchen Bruchteil der bei freier Verdampfung entwickelten Dampfmenge (d. h. der aus einem F qcm großen Ausschnitt einer unendlich ausgedehnten Wasserfläche unter sonst gleichen Bedingungen entwickelten Dampfmenge) die bei Porenverdampfung entwickelte Dampfmenge ausmacht, wenn man den Größen W und r verschiedene Werte gibt?

Bezeichnen wir die Verdampfungsgeschwindigkeit bei der freien Verdampfung mit dem Index ∞ und den Quotienten

$$\frac{\left(\frac{V}{Ft}\right)}{\left(\frac{V}{Ft}\right)_{\infty}}$$

als die relative Verdampfungsgeschwindigkeit oder kurz als Verdampfungszahl $= \frac{u}{u_{\infty}}$, so ist der Sinn der obigen Frage:

Wie hängt u/u_{∞} bei äußerlich ungestörter Verdampfung von den beiden Variablen W und r ab?

Offenbar kann die Verdampfungszahl aus thermodynamischen Gründen nie größer als 1 werden, sie nähert sich jedoch diesem Wert, wenn

a) der Porenquerschnitt aus Kosten der Porenzahl und der Wandsubstanz so anwächst, daß er schließlich mit der Größe der Fläche F identisch wird,

b) die Porenzahl oder der Porenquerschnitt aus Kosten des Porenquerschnittes bzw. der Wandsubstanz oder beider so anwachsen, daß die Poren schließlich nur durch Wände von molekularer Dicke voneinander getrennt sind.

Mit wachsendem W -Wert muß sich also stets die Verdampfungszahl vergrößern und letzten Endes bei $W = 1$ den Wert $u/u_{\infty} = 1$ erreichen.

Wie werden die Verhältnisse, wenn die Größe W — die ja mit dem Produkt $r^2\pi N$ identisch ist, wobei N die Porenzahl pro qcm bezeichnet — sehr kleine Werte annimmt?

Für $N = 1$ nähert man sich mit abnehmendem Querschnitt immer mehr dem von Stefan behandelten Idealfall einer Einzelpore in einer unendlich ausgedehnten Ebene. Die Verdampfungsgeschwindigkeit aus dieser Pore wird dann sehr viel größer als die eines gleich großen Ausschnittes aus einer unendlich großen Wasserfläche. Im Grenzfall kann aber die Verdampfungsgeschwindigkeit der auf 1 qcm der undurchdringlichen Ebene befindlichen Einzelpore nur ebenso groß werden wie die eines 1 qcm großen Ausschnittes aus einer unendlich ausgedehnten Wasseroberfläche. Wenn man kapillare Dampf-

druckerniedrigungen ausschließt, so muß also mit abnehmendem W -Wert die Verdampfungszahl im Grenzfall ebenfalls dem Wert $u/u_{\infty} = 1$ zustreben.

Wenn schließlich die ungestörte Porenverdampfung durch äußere Luftbewegung vollkommen zerstört wird, so verschwindet die Proportionalität der Verdampfungsgeschwindigkeit mit dem Porenradius und geht in die normale lineare Proportionalität mit dem Porenquerschnitt bzw. mit der Größe W über.

Wie sieht aber nun der gesamte Kurvenverlauf für eine äußerlich ungestörte Verdampfung aus, wenn man für gegebene Porenradien die Verdampfungszahl als Funktion der Summe aller Porenquerschnitte pro qcm ($= W$) graphisch darstellt?

Die eben durchgeführte Betrachtung der Grenzfälle läßt darauf schließen, daß es sich hier um gleichseitige Hyperbeln handeln wird, deren Scheitelpunkte sich mit abnehmendem Porenradius dem Werte $u/u_{\infty} = 1$ nähern.

Weitere Aussagen kann die Theorie nicht machen, der wahre Verlauf der Funktion konnte nur empirisch ermittelt werden.

Diese mühevollen, aber sehr wichtige Aufgabe ist von B. Huber, im Hinblick auf den Gaswechsel der Laubblätter, gelöst worden.

Huber¹³⁾ untersuchte die Verdampfung des Wassers aus perforierten, F qcm großen Metallfolien und verglich sie mit der Verdampfung aus einem gleich großen Ausschnitt (F qcm) einer unendlich großen Wasserfläche. Die über die Folie gleichmäßig verteilten kreisrunden Öffnungen wurden sowohl ihrer Zahl wie ihrer Größe nach variiert.

Die Porenradien und die Summe der Porenquerschnitte pro qcm (W) betrugen:

Sorte 1. $r = 0,565$ cm ($r^2\pi = 1$ qcm)	$W = 0,01$
Zn-Folie, $F = 100$ qcm, $d = 0,06$ cm	0,04
	0,09
	0,16
	0,25
	0,36
	0,49
	0,64
Sorte 2. $r = 0,0565$ cm ($r^2\pi = 0,01$ qcm)	0,0025
Cu-Folie, $F = 100$ qcm, $d = 0,013$ cm	0,01
	0,04
	0,0625
	0,109
	0,16
	0,25

¹³⁾ B. Huber, Z. f. Botanik 23, 839 (1930). „Untersuchungen über die Gesetze der Porenverdunstung.“

Sorte 3. 0,002
 $r = 0,00257 \text{ cm}$ ($r^2\pi = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ qcm}$) 0,018
 Cu-Folie, $F = 4 \text{ qcm}$, $d = 0,002 \text{ cm}$ 0,032
 0,05
 Sorte 4.
 $r = 0,0005 \text{ cm}$ ($r^2\pi = 0,78 \cdot 10^{-6} \text{ qcm}$)
 Cu-Folie, $F = 1 \text{ qcm}$, $d = 0,002 \text{ cm}$ 0,002

Die Folien wurden mit einigen Lagen feuchten Filtrierpapiers, das gegebenenfalls mit einem Wasserbehälter in Berührung stand, hinterlegt und in einem Rahmen auf Glasplatten aufgekittet. Die bei Zimmertemperatur und in ruhender Luft verdampfte Wassermenge wurde durch die Gewichtsabnahme jedes einzelnen Aggregates festgestellt. Zum Vergleich wurde unter denselben Bedingungen eine gleich große freie Wasserfläche der Verdampfung ausgesetzt.

Bezeichnet man die aus einer $F \text{ qcm}$ großen, freien Wasserfläche verdampfte Wassermenge mit m_∞ und die aus der Porenfläche WF verdampfte Wassermenge mit m , so besteht nach Huber für jede der Porengrößen eine Beziehung von der Form:

$$\frac{(m_\infty - m)}{m} \frac{W}{(1 - W)} = \text{const.} \quad (7a)$$

Stellt man den Quotienten $\frac{m_\infty - m}{m}$ als Funktion von $\frac{W}{1 - W}$ graphisch dar, so resultieren gleichseitige Hyperbeln.

Die empirischen Zahlenwerte der Konstanten (C) betragen

für die 0,565 cm Poren $C = 0,276$,
 für die 0,0565 cm Poren $C = 0,050$,
 für die 0,0025 cm Poren $C = 0,013$.

Durch Umformung ergibt sich aus der vorhergehenden Gleichung:

$$\frac{m}{m_\infty} = \frac{W}{1 - (1 - C)(1 - W)},$$

worin $\frac{m}{m_\infty}$ mit der vorher benutzten Verdampfungszahl $\frac{u}{u_\infty}$ identisch ist. Behalten wir diesen Ausdruck bei, so können wir schreiben:

$$\frac{u}{W \cdot u_\infty} = \frac{1}{1 - (1 - C)(1 - W)}. \quad (7b)$$

Konvergiert in dieser Gleichung W gegen 0 (man beachte, daß $W = r^2\pi N$ durch Verringerung von N bis $N = 1$ sehr kleine Werte annimmt), so erhält man als Grenzfall:

$$\lim_{W \rightarrow 0} \left(\frac{u}{W u_\infty} \right) = \frac{1}{C}. \quad (7c)$$

Der reziproke Wert der Hyperbelkonstanten repräsentiert also den Maximalwert der relativen

Verdunstung, d. h. der äußerlich ungestörten Verdunstung aus einer Einzelpore auf einer unendlich ausgedehnten Fläche — wie es Stefan voraussetzt — bezogen auf die Verdunstung aus einem gleichgroßen Ausschnitt einer unendlich großen freien Wasserfläche.

Die Maximalwerte betragen demnach:
 für die 0,565 cm Poren $1/C = 3,62$,
 für die 0,0565 cm Poren $1/C = 20,0$,
 für die 0,0025 cm Poren $1/C = 77,0$,
 für die 0,0005 cm Poren $1/C = 974,0$,

d. h. aus einer 1 qcm großen Pore ($r = 0,565$) verdampft im störungsfreien Zustand das 3,6fache wie aus 1 qcm einer unendlich großen Wasserfläche und aus einer $0,78 \cdot 10^{-6} \text{ qcm}$ großen Pore verdampft sogar ca. 1000mal mehr wie aus $0,78 \cdot 10^{-6} \text{ qcm}$ einer unendlich ausgedehnten freien Wasserfläche ($r = 0,0005 \text{ cm}$).

Die Fig. 1 enthält die von Huber für verschiedene Porengrößen empirisch gefundene Funktion $u/u_\infty f(W)$ in graphischer Darstellung. Ihre Grenzfälle entsprechen ganz den Forderungen der Theorie.

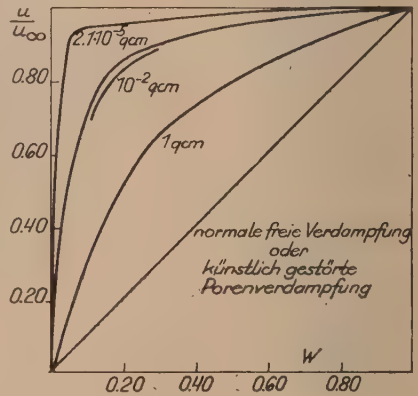


Fig. 1

Huber berechnet nun, welcher Potenz (n) des Porenradius die von ihm für verschiedene W -Werte gefundenen Verdampfungszahlen entsprechen. Er findet:

Zahlenwerte der Potenz n von r .

Porengröße cm:	0,565	0,0565	0,0025	0,0005
$W \rightarrow 0 \lim n$	1,44	1,35	1,29	1,02
0,002—0,0025	—	1,35	1,32	1,17
0,008—0,01	1,49	1,35	—	—
0,04—0,05	1,49	1,48	1,52	—
0,25	1,63	1,72	—	—
0,49	1,80	—	—	—
1,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Bei den kleineren Poren kommt also bei den kleinsten W -Werten das Stefan'sche Verdunstungsgesetz mit großer Deutlichkeit zum Vor-

schein. Aber auch die größeren Poren führen für $W \rightarrow 0$ zu $n \cong 1$, wenn man wegen der unterschiedlichen Folienflächen (F) eine begründete Korrektur vornimmt.

Damit ist das Stefan'sche Gesetz zum erstenmal experimentell bestätigt worden.

Der Einfluß der Öffnungsform auf die Verdunstung tritt nur bei ungestörter Verdunstung hervor, bei gestörter Verdunstung wird er stark verwischt.

Über den Einfluß der Porenlänge kommt Huber zu folgenden Resultaten:

„In Glaskapillaren ($r = 0,075$ cm) herrschen bis zu einer Tiefe von 2 Durchmessern annähernd die Bedingungen der freien Verdunstung. Erst von einer Tiefe von 5—8 Durchmessern abwärts zeigte sich die bekannte verkehrte Proportionalität zur Röhrenlänge.

Wind fördert die freie Verdunstung mehr als die Porenverdunstung. Der Windeinfluß ist um so schwächer, je kleiner W ist. Die Porengröße scheint erst bei sehr kleinen W -Werten entscheidend zu werden. Veränderungen des Sättigungsdefizits folgt die Porenverdunstung theoretisch im gleichen Maße wie die freie, praktisch bleibt sie um ein Geringfügiges hinter der freien Verdunstung zurück.“

An einer anderen Stelle¹⁴⁾ diskutiert Huber kurz die „Physik des Gaswechsels der Laubblätter“, er schreibt:

„Für die tatsächliche Leistung solcher Porensysteme ist natürlich eine Kombination von Durchmesser und Störungsgesetz maßgebend, welche die Porenverdunstung niemals über die freie Verdunstung ansteigen läßt. Wohl aber kommt man mit genügend feinen Poren schon bei ganz kleinem Porenareal (W) zu relativ sehr bedeutenden Diffusionsbeträgen: So leisten Poren von 50μ Durchmesser bei einer Besetzung von 5 Proz. der Fläche bereits 92 Proz. der freien Verdunstung, 10μ Poren sogar schon bei 0,2 Proz. Porenareal ($W = 0,002$) 66 Proz. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß auch die natürlichen Spaltöffnungen von etwa 1—3 Proz. für einen recht ansehnlichen Gaswechsel ausreichen, ja in günstigen Fällen dürfte auch hier der Gaswechsel hinter dem Maximum nur unbedeutend zurückbleiben und „fast ebenso vonstatten gehen, wie wenn die Epidermis überhaupt nicht vorhanden wäre“ (Renner 1913). Spaltenschluß vermag aber dann den Gasaustausch rasch auf ein Mindestmaß herabzusetzen.“

Wir weisen nochmals ausdrücklich darauf hin, daß hinsichtlich der Porenverdunstung die theoretischen Betrachtungen Stefan's und die empirischen Befunde Huber's nur auf äußerlich ungestörte Verdampfungsvorgänge anzuwenden sind. Sie werden also dort immer in Erscheinung treten, wo sich bei völliger Windstille Verdamp-

fungsvorgänge abspielen. Für die äußerlich ungestörte Diffusion gelöster Stoffe aus Löchern werden ganz ähnliche Gesetzmäßigkeiten vorliegen, die sich wohl ohne Schwierigkeit aus den Gesetzen der kugelsymmetrischen Diffusion werden ableiten lassen. Wenn diese höchst interessanten konvergenten oder divergenten Diffusionen bzw. Permeationen bislang nur wenig in quantitativer Weise untersucht wurden, so liegt das größtenteils wohl daran, daß in den praktisch groben Fällen äußerlich ungestörte Diffusionen bzw. Permeationen recht selten sind. Befaßt man sich aber mit derartigen Prozessen im mikroskopischen Gebiet, z. B. in ruhenden Wandschichten, so werden sie dort viel häufiger in Erscheinung treten, als man gewöhnlich anzunehmen geneigt ist.

9. Der Austrocknungsvorgang. Die große Bedeutung, die dem Austrocknungsvorgang in der Technik und in der Natur zukommt, steht in einem erstaunlichen Mißverhältnis zu den wenigen und recht oberflächlichen Gesetzmäßigkeiten, die wir bislang zur quantitativen Beherrschung dieses Vorganges kennen.

Für einige Spezialfälle liegen zwar exakte Gleichungen zur Berechnung der Austrocknungsgeschwindigkeit vor, aber diese Fälle begegnen uns kaum in der Technik. Zwei wichtige Spezialfälle dieser Art haben wir schon kennen gelernt:

a) Die Verdampfung einer Flüssigkeit aus einer Röhre bzw. einem formstabilen kanalartigen Hohlraumssystem (fallender Meniskus).

b) Die Verdampfung eines gelösten Stoffes von der Oberfläche eines formstabilen Hohlraumssystems und die Nachlieferung der verdampfenden Moleküle aus dem Innern infolge eines reinen Diffusionsprozesses. Dieser Vorgang, der rein formelmäßig mit der Expermeation eines in einem wassergefüllten Kieselsäuregel gelösten Stoffes in Übereinstimmung zu bringen wäre, läßt sich praktisch — soweit eine Austrocknung von Kapillarsystemen in Frage kommt — gar nicht verwirklichen, weil es sich hier nicht um einen gelösten Stoff und um ein formstabiles Aggregat handelt, sondern um ein „Lösungsmittel“ und um ein mehr oder weniger forminstabiles Gebilde, in dem die Abgabe des Lösungsmittels kapillare Kräfte in Erscheinung treten „läßt, die eine Schrumpfung und eine laminare Flüssigkeitsbewegung hervorrufen.

Trotz dieser Einwände, die dem Austrocknungsvorgang — bzw. der Wasserbewegung im Innern eines feuchten Kapillarsystems — als einem reinen Diffusionsproblem entgegenstehen,

¹⁴⁾ B. Huber, Forschn. u. Fortschr. 6, 408 (1930); vgl. auch Z. Bot. 26, 186 (1933). Besprechung der Arbeit: M. G. Stälfelt, Planta 17, 22 (1932). „Der stomatäre Regulator der pflanzlichen Transpiration.“ Hier beschreibt Huber einige Verdampfungsversuche mit rechteckigen Spalten.

hat Sherwood^{14a)} den Versuch unternommen, den Austrocknungsvorgang mit Hilfe der Diffusionsgesetze zu beschreiben.

Wenn wir auch der Ansicht sind, daß das Problem, obschon es in experimenteller und formal mathematischer Hinsicht von Sherwood erfolgreich bearbeitet worden ist, in seiner wahren Natur noch nicht genügend geklärt ist, so sind doch die experimentellen Ergebnisse des Verfassers so wertvoll, daß wir hier etwas ausführlicher darauf eingehen wollen.

Sherwood baut seine mathematischen Formulierungen auf folgender Grundlage auf:

a) Die äußeren Trocknungsbedingungen werden während des Versuches konstant gehalten (Temperatur, Feuchtigkeit, Geschwindigkeit und Richtung der Luft). Die latente Verdampfungswärme des Wassers wird dem feuchten Stoff direkt durch Luftkonvektion zugeführt. Die Wirkung der eingestrahnten Wärme soll zu vernachlässigen sein.

Der feuchte Stoff hat die Form einer Scheibe, deren Schmalseiten durch irgendeinen Isolator gegen Verdampfung geschützt werden. Die Austrocknung erfolgt also nur an den Breitseiten der Scheibe.

b) Der Mechanismus, der das Wasser aus dem Innern an die Oberfläche der Scheibe befördert, soll ein „Diffusionsvorgang“ sein, wobei zwei Formen zu unterscheiden sind:

a) Das Wasser diffundiert in dem feuchten Kapillarsystem zur Oberfläche, verdampft hier und wandert als Wasserdampf durch eine ruhende Luftschicht hindurch in die bewegte Luftmasse.

β) Das Wasser verdampft unter der Oberfläche der Scheibe im Innern des Festkörpers und der Wasserdampf diffundiert durch die luftgefüllten Hohlräume und die ruhende Luftschicht in die bewegte Luftmasse.

Mißt man die Austrocknungs- bzw. Verdampfungsgeschwindigkeit durch die Wassermenge in g, die in 1 sec durch 1 qcm der Scheibenoberfläche hindurchwandert, durch die Permeationsdichte ($\varphi = \text{g/qcm sec}$), so bezeichnet $1/\varphi$ den Permeationswiderstand. Er setzt sich additiv zusammen aus dem inneren Widerstand $1/\varphi_i$ und dem äußeren Widerstand $1/\varphi_a$:

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{1}{\varphi_i} + \frac{1}{\varphi_a}$$

^{14a)} T. K. Sherwood, Ind. a. Eng. Chem. **21**, 12, 976 (1929); **22**, 132 (1930); **24**, 307 (1932); **25**, 311, 1135 (1933); **26**, 1096 (1934). „The Drying of Solids.“ I—VII. — Vgl. K. Kröll, Z. d. V. d. Ing. **80**, 958 (1936). „Gesetze der Trocknung fester Stoffe.“

Folgende Grenzfälle führen zu einfacheren Verhältnissen:

α) Verdampfung auf der Scheibenoberfläche:

$$1. \frac{1}{\varphi_i} > \frac{1}{\varphi_a}$$

$$2. \frac{1}{\varphi_i} < \frac{1}{\varphi_a}$$

β) Verdampfung im Innern der Scheibe:

$$1. \frac{1}{\varphi_i} > \frac{1}{\varphi_a}$$

$$2. \frac{1}{\varphi_i} < \frac{1}{\varphi_a}$$

worin $\frac{1}{\varphi_a}$ den Gesamt-widerstand für die Entfernung des Dampfes — von der Flüssigkeitsoberfläche an gerechnet — bezeichnet.

Im allgemeinen kann man jeden Austrocknungsvorgang bei passender Wahl der äußeren Bedingungen so leiten, daß zwei Trockenperioden deutlich hervortreten:

Die erste Periode ist durch eine konstante Trockengeschwindigkeit, die zweite Periode durch eine fallende Trockengeschwindigkeit gekennzeichnet. (Den Schnittpunkt dieser beiden Perioden bezeichnet Sherwood als „Kritischen Punkt“, eine Bezeichnung, die wir hier vermeiden.)

Stellt man die Permeationsdichte (φ) in Abhängigkeit von dem Wassergehalt (p) pro g des Trockengewichtes des Kapillarsystems dar (die Volumeinheit wird wahrscheinlich wegen der Volumschrumpfung vermieden), so verläuft die Kurve mit abnehmendem p -Wert zunächst parallel der Abszisse, um bei einem bestimmten Wassergehalt (p_K), dessen Größe von der Natur des Kapillarsystems und den äußeren Trockenbedingungen abhängt — monoton abzufallen. Mitunter wird jedoch der monotone Abfall durch einen zweiten Knickpunkt unterbrochen, dessen Lage mit dem Abfall der Wärmeübergangszahl (α) zusammenzufallen scheint.

In der Fig. 2 sind für sieben verschiedene Kapillarsysteme die Beobachtungen Sherwood's graphisch wiedergegeben. (Die Kennzeichnung der Kapillarsysteme und der Trockenbedingungen ist leider nicht ausreichend genug, um sie zur Entwicklung einer neuen Theorie benutzen zu können.)

Die Fig. 2a demonstriert den typischen Verlauf der Austrocknung bei Verwendung einer Kreideplatte.

Die Fig. 2b zeigt den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit (u) der Luft und der Lufttemperatur.

Die Fig. 2c gibt einen Überblick über den Einfluß der Korngröße.

Die Fig. 2d zeigt, daß bei sehr dünnen Kapillarsystemen der Einfluß der Dicke völlig verschwindet.

Die Fig. 2e gibt einen Überblick über das Verhalten verschieden zusammengesetzter Tonmischungen bei einseitiger Trocknung.

Die Fig. 2f veranschaulicht den Einfluß einer hohen Strömungsgeschwindigkeit auf die einseitige Austrocknung feuchten Tons. (Die Maxima deuten auf das Auftreten von Schrumpfrissen hin.)

Die Fig. 2g demonstriert den Einfluß des Luftzutritts zu der Bodenschicht eines in einer Pfanne trocknenden Tonkuchens.

Bei der mathematischen Berechnung der Trockengeschwindigkeit beschränkt sich Sherwood nur auf die konstante Periode, wobei er den inneren Widerstand $1/\varphi_i$ sehr groß gegen den äußeren $1/\varphi_a$ annimmt, so daß die Austrock-

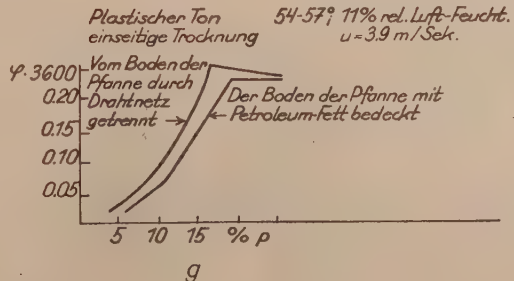
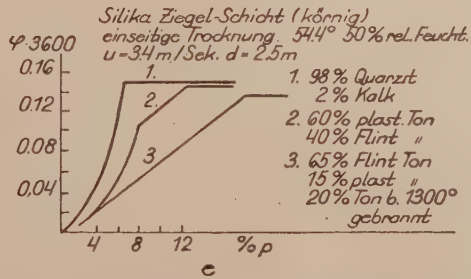
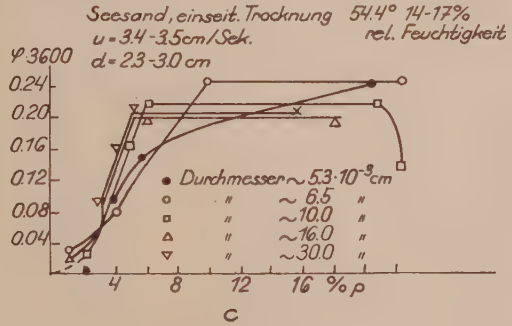
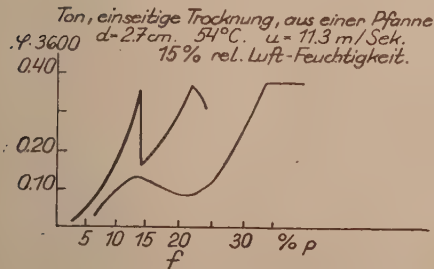
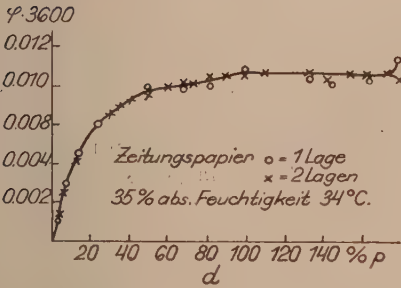
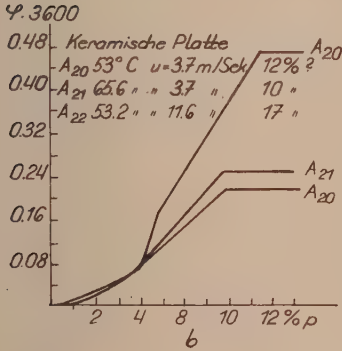
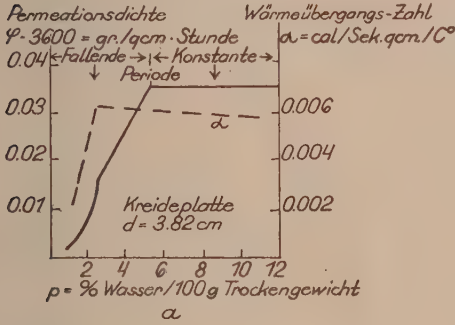


Fig. 2

nungsgeschwindigkeit (φ) identisch wird mit der Geschwindigkeit, mit der das Wasser aus dem Innern des Kapillarsystems an die Oberfläche diffundiert, wo es dann — offenbar bei einem konstanten Dampfdruck — verdampft.

Wir wollen nun die wesentlichsten Formulierungen Sherwood's wiedergeben und sehen, zu welchen Ergebnissen sie führen:

Statt des von Sherwood gewählten „Diffu-

sionskoeffizienten k^{**} benutzen wir von vornherein den „Permeationskoeffizienten“ und beziehen die Wasserkonzentration — ebenso wie Sherwood — auf die Volumeneinheit.

Bezeichnen wir mit x die ins Scheibeninnere gerichtete Entfernung von der Scheibenoberfläche (in cm), so beträgt bei einem reinen Diffusionsvorgang die Wasserkonzentration c_{xt} an der Stelle x nach einer Verdampfungszeit von t sec:

$$c_{xt} = (c_e^0 - c_a) \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{1}{(2n+1)} e^{-\left[\frac{(2n+1)\pi}{d}\right]^2 (\delta^* d) t} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{d} + c_a. \quad (8a)$$

c_e^0 = Wasserkonzentration in der Scheibenmitte bei $x = d/2$ zu Beginn der Verdampfung $t = 0$ in g/ccm; c_a = Wasserkonzentration der Luft in g/ccm. Die Ableitung der obigen Gleichung setzt voraus, daß auf der Scheibenoberfläche dauernd dieselbe Konzentration c_a herrscht, während das Scheibeninnere diesen Wert erst nach unendlicher langer Zeit erreicht.

Ein Querschnitt durch die Scheibe würde für verschiedene Verdampfungsstadien folgende schematisierte Konzentrationsverteilung zeigen (vgl. Fig. 3a):

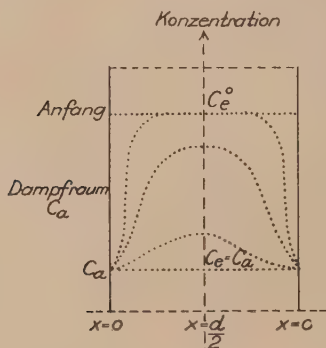


Fig. 3a

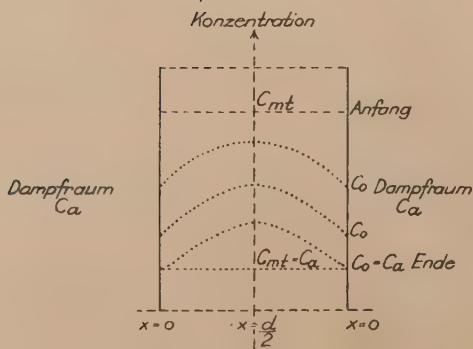


Fig. 3b

Die Oberflächenkonzentration des Wassers muß demnach unmittelbar nach Versuchsbeginn von ihrem Anfangswert c_e^0 auf c_a herabsinken und diesen Wert für alle Zeiten beibehalten.

(NB. W. K. Lewis, Ind. Engng. Chem. 13, 427 (1921), „The rate of drying of solids materials“ nimmt zur Erleichterung der Rechnungen eine lineare Konzentrationsverteilung des Wassers innerhalb des Kapillarsystems an.)

Die gesamte Wassermenge $S = \varphi \cdot 2Ft$, die in t sec durch die Scheibenfläche (F) bei $x = 0$ hindurchwandert, berechnet sich nach der Gleichung:

$$S = \frac{4}{\pi} 2F (c_e^0 - c_a) (\delta^* d) \int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \cdot dt$$

$$S = F(c_e^0 - c_a) d \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} n \left(\frac{1}{2n+1} \right)^2 e^{-\left[\frac{(2n+1)\pi}{d}\right]^2 (\delta^* d) t} \right]$$

oder $\frac{S^* - S}{S^*} = \frac{8}{\pi^2} \left[\text{usw.} \right] \quad (8b)$

S^* bezeichnet die Wassermenge $F(c_e^0 - c_a) d$, die — von $t = 0$ an gerechnet — aus dem untersuchten Kapillarsystem gegen ein unendlich ausgedehntes Luftvolumen vom Wassergehalt c_a in unendlich langer Zeit verdampfen kann. $S^* - S$ ist die Wassermenge, die zur Zeit t noch verdampfen kann.

Wenn nun dieser Permeationsprozeß eine konstante Trockenperiode liefern soll, so muß der Quotient $\left(\frac{dS}{dt} \right)_{x=0}$ offenbar konstant sein.

Die Differentiation der obigen Gleichung liefert aber:

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_{x=0} = \frac{8(c_e^0 - c_a) F (\delta^* d)}{d} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left[\frac{(2n+1)\pi}{d}\right]^2 (\delta^* d) t}$$

Daraus geht eindeutig hervor, daß eine konstante Verdampfungsperiode unter den gewählten Versuchsbedingungen niemals durch einen reinen

Diffusionsvorgang erklärt werden kann, denn die bei $x = 0$ durch die Scheibenfläche in der Zeiteinheit diffundierte Stoffmenge nimmt von Anfang an nach einer e -Funktion ab, wobei die Oberflächenkonzentration dauernd den konstanten Wert c_a behält. Würde man nun den äußeren Widerstand als sehr groß gegen den inneren annehmen, so verliert die obige Gleichung vollkommen ihre Anwendbarkeit. Man kommt aus diesem Dilemma nur heraus, wenn man zur Aufrechterhaltung der konstanten Verdampfungsgeschwindigkeit außer der Diffusion noch einen anderen Vorgang heranzieht. Es liegt nahe, hier auf die durch Kapillaritätskräfte bedingte Wasserbewegung zurückzugreifen, die vielleicht eine wesentlich größere Rolle spielt als der hier betrachtete reine Diffusionsprozeß.

Im Verlauf seiner Arbeiten hat Sherwood diese Schwierigkeit erkannt, aber er baut seine Theorie nun nicht auf einer neuen physikalisch-chemischen Grundvorstellung auf, sondern er greift zu einer rein mathematischen Lösung, die mit den allgemeinen Diffusionsgesetzen nur formal in Verbindung bleibt.

Die weitere Entwicklung ist — kurz skizziert — folgende:

Wenn eine konstante Verdampfungsgeschwindigkeit auftritt, so muß in der Oberfläche des scheibenförmigen Kapillarsystems ein konstantes Konzentrationsgefälle für Wasser herrschen. Es gilt also:

$$(\delta^*d) \cdot 2F \cdot \frac{dc}{dx}_{x=0} = \frac{dS}{dt} = \text{const.}$$

Verknüpft man diese Forderung mit der allgemeinen Diffusionsgleichung:

$$(\delta^*d) \cdot 2F \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t},$$

so muß auch $\partial^2 c / \partial x^2 = \text{const}$ sein. Die Integration dieser Gleichung liefert für die Randbedingungen

$$\begin{aligned} x &= d/2, \quad \partial c / \partial x = 0, \quad c = c_m \\ x &= 0, \quad c = c_0 \\ c_{xt} &= c_m - \frac{(x - d/2)^2}{(d/2)^2} (c_m - c_0). \end{aligned} \quad (9)$$

Für bestimmte c_m -Werte in der Mitte der Scheibe ($x = d/2$) und eine gegebene Oberflächenkonzentration c_0 kann man also die Konzentrationsverteilung in der Scheibe angeben, die ein konstantes Konzentrationsgefälle in der Oberfläche bedingt. Die der obigen Gleichung entsprechende Konzentrationsverteilung zeigt Parabelform (vgl. Fig. 3b).

Durch Verwendung dieser Gleichung bei der — nach Carslaw bzw. Newman ausgeführten — Integration der allgemeinen Diffusionsgleichung

erhält Sherwood schließlich eine recht komplizierte Gleichung zur Berechnung des „Diffusionskoeffizienten“ des Wassers innerhalb des Kapillarsystems.

Es ist nicht uninteressant, den Verfasser hier selbst zu zitieren:

„Das Wort ‚Diffusion‘ wird hier in dem allgemeinen Sinn gebraucht, da der wirkliche Mechanismus der Feuchtigkeitsbewegung durch den Festkörper unbekannt ist.

Es ist vielleicht ungünstig, daß die mathematische Analyse des Problems sich schneller entwickelte, als die Feststellung guter experimenteller Daten, denn es konnte noch nicht experimentell gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit der Wasserbewegung durch einen porösen Festkörper proportional dem Feuchtigkeitsgefälle erfolgt, obgleich dies die fundamentale Voraussetzung aller zitierten mathematischen Entwicklungen ist. Die Bodenphysiker sind der Ansicht, daß die Feuchtigkeitsbewegung proportional dem Gefälle des Kapillaritätspotentials erfolgt, das nahezu eine hyperbolische Funktion des Wassergehaltes ist. Obgleich also über die grundlegenden Voraussetzungen noch Ungewißheit herrscht, so konnten die Diffusionsgleichungen trotzdem mit beträchtlichem Erfolg auf die Austrocknung der Seife, des Holzes, gewisser Tone und anderer langsam trocknender Materialien angewandt werden. Für poröse Materialien — wie grobe Pigmente, Filterkuchen, grobe Tone und Sande — erwies sich dies jedoch nicht möglich.“

Wir sind mit Sherwood der Ansicht, daß die abgeleiteten Gleichungen die konstante Verdampfungsgeschwindigkeit vielleicht richtig zu berechnen gestatten, daß aber die darin auftretende Geschwindigkeitskonstante zweifellos komplexer Natur und ihre physikalisch-chemische Bedeutung noch nicht klar ist. Zweifellos spielen hier auch kapillare Flüssigkeitsverschiebungen eine bedeutende Rolle (vgl. B. A. Keen, „The physical Properties of the Soil“, London 1931).

Sherwood gibt für einige Kapillarsysteme folgende Geschwindigkeitskonstanten an:

Holz der Sitka-Tanne	
(quer zur Faser)	$= 8,05 \cdot 10^{-6}$ qcm/sec
Holz der Pappel (31—35°)	$= 9,4 \cdot 10^{-6}$ qcm/sec
	(W. K. Lewis)
Ton, Zimmertemperatur	$= 0,72 \cdot 10^{-4}$
30°	$= 1,30 \cdot 10^{-4}$
70°	$= 7,80 \cdot 10^{-4}$

10. Die Emaniermethode. Hahn und Biltz¹⁵⁾ untersuchen die Expermation der Ra-, Th- und Ac-Emanation aus wasserhaltigen bzw. wasserfreien Metalloxydhydraten.

Zu diesem Zweck wird eine radioaktive Substanz, die eine Emanation liefert, gemeinsam mit

¹⁵⁾ O. Hahn und M. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 126, 323 (1927). „Über die Vorgänge beim Trocknen und Wiederwässern einiger oberflächenreicher Niederschläge.“ M. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 126, 356 (1927). „Über die Struktur von Metalloxyd-Gelen“.

dem Metalloxyd ausgefällt. Die in dem Niederschlag durch Zerfall der Muttersubstanz entstehende radioaktive Emanation hat nun das Bestreben aus dem Niederschlag herauszupermeieren und es fragt sich, mit welcher Geschwindigkeit sie dies tut.

Die mathematische Grundlage für diesen Permeationsvorgang entnehmen die Verfasser einer Arbeit von Wallstabe¹⁶⁾, die sich u. a. mit der Diffusion der Radiumemanation befaßt.

Diese Diffusion unterscheidet sich aber von der Diffusion nichtradioaktiver Stoffe dadurch, daß während der Diffusion die Moleküle der Radiumemanation zerfallen.

Die allgemeine Diffusionsgleichung lautet jetzt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \alpha c, \quad (10)$$

worin α die Zerfallskonstante der Emanation bezeichnet.

Im stationären Zustand wird $\partial c / \partial t = 0$ und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\alpha}{k^*} c.$$

$$\text{E.V.} = 100 \frac{\text{Aktivität der am Wägegias niedergeschlagenen radioaktiven Substanz}}{\text{Aktivität des Präparates und des Wägegias}}$$

Setzt man den Diffusionskoeffizienten der Emanation $k^* = 1,12 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec bei 20° (E. Ramstedt), so lauten die Gleichungen zur Berechnung des Diffusionsweges:

$$\begin{array}{ll} \text{für Ra-Emanation} & x = -1/0,188 \log \text{EV}/100, \\ \text{für Th-Emanation} & x = -1/14,6 \log \text{EV}/100, \\ \text{für Ac-Emanation} & x = -1/86,8 \log \text{EV}/100. \end{array}$$

Der für x errechnete Zahlenwert bezieht sich streng genommen auf ein wässriges Medium, da statt des Permeationskoeffizienten der Diffusionskoeffizient der Emanation für Wasser verwendet wurde, außerdem stellt — wie L. Meitner betont — x nicht genau den wahren Wert des Weges dar, sondern nur die Resultante in einer bestimmten Raumrichtung.

Wenn man auch diese Ungenauigkeiten der Methode in Kauf nimmt, so bietet sie doch zur Kennzeichnung der Struktur bzw. der Strukturumwandlungen der Metalloxyd-Niederschläge bedeutende Anwendungsmöglichkeiten.

Die Verfasser gelangen beispielsweise zu folgenden wichtigen Ergebnissen:

1. Das Entweichen der Emanation ist ein Diffusionsvorgang, der durch die Kanäle des

¹⁶⁾ Fr. Wallstabe, Physik. Z. 4, 721 (1902—03), Dissertation (Halle 1903). „Untersuchungen über die Emanation des Radiums.“

Eine Lösung dieser Gleichung lautet:

$$c_x = A e^{-x \sqrt{\alpha/k^*}} + B e^{+x \sqrt{\alpha/k^*}}. \quad (11a)$$

Als Randbedingungen treten auf:

$$\begin{array}{ll} x = 0, & c_x = c_0 \text{ für alle Zeiten,} \\ x = \infty, & c_x = 0 \text{ für alle Zeiten.} \end{array}$$

Daraus ergibt sich:

$$c_x = c_0 e^{-x \sqrt{\alpha/k^*}}. \quad (11b)$$

Die Zerfallskonstante α berechnet sich aus der Gleichung:

$$N_t = N_0 e^{-\alpha t}.$$

Diese Gleichungen geben die Möglichkeit, den Diffusionskoeffizienten der Emanation zu bestimmen.

Biltz benutzt nun die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten, um den Diffusionsweg der Emanation von ihren Ursprungsort bis zum Austritt aus dem Metalloxyd-Niederschlag zu berechnen.

Der Quotient $100 \frac{c_x}{c_0}$ wird von Hahn als „Emaniervermögen“ E.V. definiert

Hydrogels erfolgen muß, wenn die Emanation ins Freie gelangen will. Diese Zeit hängt ab:

- a) von der Länge des Weges,
- b) von der Natur des Mediums.

Je mehr die Kanäle mit Wasser gefüllt sind, desto länger ist der im Wasser zurückzulegende Weg und desto größer fällt die Entweichungszeit aus.

2. Sind die Kapillaren wasserfrei und mit Luft gefüllt, so ist der Permeationswiderstand der Emanation in diesen Kapillaren klein verglichen mit dem Permeationswiderstand in dem Kraftraumsystem zwischen den Primärteilchen des betreffenden Niederschlags.

3. Hat das Emaniervermögen einen sehr hohen Wert (z. B. 99 Proz.), so kann man daraus schließen, daß die radioaktive Muttersubstanz nicht in dem Kraftraumsystem eingebettet ist, sondern an den Wänden des luftgefüllten Kapillarsystems ihren Sitz hat.

Von diesen Strukturuntersuchungen abgesehen, ist die Emaniermethode mit Erfolg auch beim Studium vieler anderer Vorgänge benutzt worden: z. B. zur Untersuchung von Schrumpfungsvorgängen, Gitterumwandlungen, Gitterauflockerungen bei hohen Temperaturen, Gas-

absaltungsprozessen bei der Erhitzung von Festkörpern usw.

Jagitsch¹⁷⁾ benutzt neuerdings die Methode, um chemische Reaktionen im festen Zustand nachzuweisen und ihre Geschwindigkeitskonstante zu messen.

II. Permeationsuntersuchungen im heterogenen System.

A. Diapermeation.

1. Gelatinegele. Hagenbach¹⁸⁾ untersuchte die „Diffusion“ von Gasen durch ein 20proz. Gelatinegel, das in den Durchbohrungen einer 1,2 cm dicken Messingplatte untergebracht war. Die Platte besaß etwa 1000 Bohrlöcher vom Durchmesser = 0,386 cm. Sie bildete das Diaphragma zwischen zwei Gaskammern (v_e) und (v_a), die beide mit derselben Gassorte gefüllt waren.

Die Druckdifferenz in den beiden Kammern wurde durch Einfließenlassen von Hg in die Eintrittskammer v_e während der ganzen Versuchsdauer konstant gehalten.

Wenn aus der Eintrittskammer das Gasvolumen a verschwindet, so sinkt der Druck von p_e auf $p_e - ap_e/v_e$. In der Austrittskammer steigt der Druck von p_a auf $p_a + p_e a/v_a$. Will man nun eine konstante Druckdifferenz zwischen den beiden Kammern aufrecht erhalten, so muß man in die Eintrittskammer soviel Hg einfließen lassen, daß die dadurch bedingte Druckerhöhung ebenso groß ist wie die Summe der durch die Permeation von a ccm bedingten Druckänderungen. Bezeichnet man das zugeflossene Quecksilbervolumen mit q , so steigt der Druck in der Eintrittskammer von p_e auf $p_e v_e/(v_e - q)$.

Die Druckänderungen müssen also die Bedingung erfüllen:

$$\frac{q p_e}{v_e - q} = \frac{a p_e}{v_e} + \frac{a p_a}{v_a}$$

oder

$$a = \frac{q}{(v_e - q)} \cdot \frac{v_e v_a}{(v_e + v_a)}$$

Wenn man q als kleine Größe gegen v_e vernachlässigen kann, so resultiert schließlich:

$$a = q \frac{v_a}{v_e + v_a}$$

Dieses Gasvolumen verschwindet aus der Eintrittskammer bei der Versuchstemperatur t^0

und unter einem mittleren Druck von $(p_e + p_e + \frac{ap_e}{v_a})/2$, da der Enddruck in v_e um $\frac{ap_e}{v_a}$ höher liegt als am Anfang.

Berücksichtigt man noch die Wasserdampfension p_w der 20proz. Gelatine, so beträgt das auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolumen

$$a_0 = q \frac{v_a (p_e - p_w) (1 + a/2 v_a)}{(v_e + v_a) (1 + a t)}$$

Dieses reduzierte Gasvolumen permeiert in t sec (= Einlaufzeit des Hg-Volumens q) bei einer konstanten Druckdifferenz von h mm Hg und der Temperatur t^0 durch eine F qcm große und d cm dicke Gelatineschicht hindurch.

Die bei der Versuchstemperatur T hindurchgetretene Gasvolummenge ergibt sich dann durch Multiplikation mit dem Faktor $T/273$.

Die Umrechnungsgleichung für den Permeationskoeffizienten lautet demnach:

$$(\delta^* d) = a_0 \frac{d 760 T}{F t h 273} \text{ qcm/sec.}$$

$v_e = 411$ ccm, $v_a = 482$ ccm, $d = 1,2$ cm (einschließlich einer dünnen H_2O -Schicht von 1 mm Dicke), $F = 110,25$ qcm, h über 300 mm Hg, $t^0 = 14-15^0$.

Die Permeabilitätsmessungen begannen erst am dritten Tage nach der Füllung. Dieselbe Gelatineschicht (!) wird bei allen Versuchen benutzt, indem man das erste Gas durch Luft verdrängt, bevor das zweite eingefüllt wird.

Das Hohlraumvolumen des Gels ist von Hagenbach nicht ermittelt worden. Wir haben es nach folgender Gleichung berechnet:

$$W = \frac{100 - 20/1,42}{100} = 0,86.$$

1,42 = spezifisches Gewicht der Gelatine in dem 20proz. Gel.

Der Verfasser vermutet, daß der hohe $(\delta^* d)_i$ -Wert für Sauerstoff durch eine Oxydation der Gelatine erklärt werden könnte. Auch wir sind der Ansicht, daß diese Erklärung zutreffen wird, möchten aber darüber hinaus ernste Bedenken äußern, ob das Gelatinegel nicht auch von einigen anderen Gasen in so starker Weise beeinflusst wurde, daß man von einer alle Versuche überdauernden unveränderten Gelstruktur nicht sprechen kann.

Trotz alledem ist es doch sehr bemerkenswert, daß sich aus den Permeationskoeffizienten aller anderen Gase unter Berücksichtigung ihrer Verteilungskoeffizienten $(\delta^* d)_i$ -Werte berechnen lassen, die — innerhalb der Fehlergrenzen —

¹⁷⁾ R. Jagitsch, Mh. Chem. 68, 1, 101 (1936); Z. physik. Chem. Abt. B. 33, 196 (1936).

¹⁸⁾ A. Hagenbach, Ann. Phys. u. Chem. 301, 673 (1898). „Über die Diffusion von Gasen durch wasserhaltige Gelatine.“

Tabelle XV.

Gas	Temp. t° C	Permeations- koeffizient ($\delta \cdot d$)	Verteilungs- koeffizient τ	Inn.Permeations- koeffizient ($\delta^* d$):	Diffusions- koeffizient k^*
O ₂	14	$2,79 \cdot 10^{-6}$	0,037	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,80 \cdot 10^{-5}$
H ₂	14	0,68	0,020	3,4	3,14
NH ₃	17	15600,0	823,0	1,9	1,84
H ₂ S	15,5	48,4	3,07	1,57	—
CO ₂	15	10,32	1,07	0,96	1,3
CO	0	16,3	1,71	0,95	0,96
N ₂ O	14	6,2	0,805	0,77	—

mit dem Diffusionskoeffizienten dieser Gase angenähert übereinstimmen.

2. Gummi und Ballonstoffe. a) Von den Beobachtungen Mitchell's¹⁹⁾, daß verschiedene Gase mit verschiedener Geschwindigkeit durch eine Kautschukmembran permeieren, angeregt, untersuchte Graham²⁰⁾ als erster in systematischer Weise „die Adsorption und dialytische Scheidung der Gase durch kolloide Scheidewände“. Als großes technisches Ziel hatte Graham dabei die Trennung der Luftbestandteile bzw. die Anreicherung des Sauerstoffs ins Auge gefaßt. Unter diesem Gesichtspunkt verfolgte er quantitativ die Permeation verschiedener Gase und insbesondere der Luft durch Kautschukmembranen.

Die dazu benutzte Apparatur ist so vorbildlich einfach und zweckmäßig, daß wir sie besonders beschreiben wollen (vgl. Fig. 4):

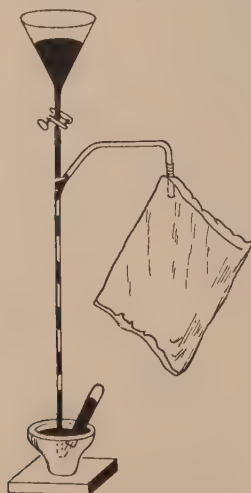


Fig. 4

¹⁹⁾ I. K. Mitchell, J. med. Sci. 13, 36; J. Roy. Soc. London 2, 101, 307 (1831). „On the Penetration of Fluids.“

²⁰⁾ Th. Graham, Ann. Chem. u. Pharm. 1 (1867), Ostwald-Klassiker, Nr. 179. „Abhandlungen über Dialyse.“

„Ein gewöhnliches Luftkissen — vulkanisierter Kautschuk zwischen doppeltem Baumwollzeug — mit einer Gesamtoberfläche von 3482 qcm wurde mit den Händen platt gedrückt und dann mittels der Sprengel'schen Röhre weiter ausgepumpt. Nachdem das Kissen ganz entleert und zusammengefallen war, saugte die Sprengel'sche Röhre langsam aber äußerst regelmäßig immer noch Luft heraus. Eine kleine Menge Sägespäne oder Sand, welche vorher in das Kissen gebracht worden war, erwies sich dafür nützlich, daß sie die Wandungen verhinderte, sich allzu dicht aneinander zu legen, war aber nicht notwendig. Die auf diese Art aus dem Kissen in einer Stunde herausgesaugte Luft betrug 15,65 ccm. Die Temperatur war 23–24° C. Solche dialysierte Luft, erhalten in drei aufeinander folgenden Versuchen, von denen jeder 1 Stunde dauerte, enthielt 38, 40,3 und 41,2 Proz. O₂.“

Ein anderer Versuch, der mit einer 0,01 cm dicken Membran aus unvulkanisiertem Kautschuk angestellt wurde, lieferte 19,2 ccm Luft pro 1 qm und 1 Stunde mit 41,48 O₂ bei Zimmertemperatur.

Ein Ballon aus unvulkanisiertem Kautschuk wurde mit Sägespänen gefüllt und ausgepumpt. Sein Durchmesser betrug 14,3 cm, seine Oberfläche 642 qcm und das Kautschukgewicht 1,55 g. Bei einer Temperatur von 20° permeierten 17,05 ccm Luft in 10 Minuten hindurch mit 40,7 Proz. O₂ (Membrandicke $d = \text{ca. } 0,0025 \text{ cm}$).

„Eine einmalige Dialyse der Luft bringt uns also schon halbwegs auf die Bahn zur Erreichung des Ziels: schließlich aus atmosphärischer Luft reinen O₂ zu erhalten. Aber eine zweite Dialyse würde uns nicht um ebensoviel weiter vorschreiten lassen, da dann nur die Hälfte von dem nach der ersten Operation dem O₂ noch beigemischten N₂ entfernt würde, und eine dritte Dialyse würde nur die Hälfte des nach der zweiten Operation noch zurückgebliebenen Stickstoffs entfernen, und so fort, so daß jeder weitere Schritt in der Richtung, O₂ zu erhalten, nur mit größeren Kosten als der vorhergehende getan und doch im besten Falle nur eine gute Annäherung erreicht würde. Das praktische Problem, zu dessen Bearbeitung die Luftdialyse Veranlassung gibt, ist, die Mittel zu gewinnen, durch welche sich im großen und zu technischen Zwecken der N₂-Gehalt der Luft auf die Hälfte etwa verringern läßt Durch Guttapercha wanderte die Luft mit unveränderter Zusammensetzung hindurch, da das Material nicht frei von kleinen Öffnungen ist. Überzüge aus Leim und aus trocknendem Öl sind auch als

Scheidewände zum Zweck der Dialyse versucht worden, ohne daß indessen bis jetzt bestimmte Resultate sich ergeben hätten Ein Kautschukhäutchen scheint nicht porös zu sein und sich Gasen gegenüber ganz so wie ein aus Flüssigkeit bestehendes Häutchen zu verhalten, ganz anders in dieser Beziehung wirkend als ein dünnes Blatt Papier, Graphit, Irdenzeug oder selbst Guttapercha. Die letzterwähnten Körper scheinen alle von offenen Kanälen oder Poren durchzogen zu sein, die hinreichend weit sind, um Gasen zu erlauben, vermöge der ihnen eigentümlichen molekularen Diffusionsbewegung durch sie hindurch geworfen zu werden. Aber flüssige und kolloide Substanzen haben eine ununterbrochene Textur und bieten keine Möglichkeit für die Diffusion von Gasen; sie bilden selbst als dünnstes Häutchen ein undurchdringliches Hindernis.“

Aus den Graham'schen Versuchen berechnen wir für Luft folgende Permeationskoeffizienten:

Vulkanisierter Kautschuk des Luftkissens $\delta \cdot d = 0,0053 \cdot 10^{-6}$ qcm/sec. Unvulkanisierter Kautschuk $\delta \cdot d = 0,011 \cdot 10^{-6}$ qcm/sec. (Der Absorptionskoeffizient des vulkanisierten Kautschuks für CO_2 beträgt nach Graham nur das 0,75fache des für vulkanisierten Kautschuk gefundenen Wertes.)

b) Kayser²¹⁾ mißt die Absorption und Permeation von Wasserstoff und Kohlensäure durch vulkanisierten Kautschuk (spezifisches Gewicht $\rho = 0,9455$). Die Absorptionsmessungen wurden mit 158,22 ccm bzw. 176,69 ccm Kautschuk bei 15° und 19° in einem Druckbereich von 12,57 bis 112,56 cm Hg ausgeführt (die Dicke des Kautschuks betrug 0,025 cm). Die absorbierte Gasmenge folgte — in Übereinstimmung mit Wroblewski — dem Henry'schen Gesetz. Mit wachsender Temperatur nimmt sie aber langsamer als linear ab. Die Sorption ist etwa nach einer Stunde beendet. Die von 1 ccm Kautschuk absorbierte Gasmenge wird auf 0° und 760 mm Hg reduziert, es wird also der Bunsen'sche Absorptionskoeffizient berechnet (α). Die Temperaturabhängigkeit dieses Koeffizienten wird durch folgende Interpolationsformeln beschrieben:

Kohlensäure:

$$\alpha = 1,3507 - 0,01808 t + 0,000092 t^2.$$

Wasserstoff:

$$\alpha = 0,01278 - 0,00018 t + 0,00000113 t^2.$$

Die experimentellen Grundlagen der Permeationsmessungen sind folgende: Membrandicke $d = 0,008$ — $0,015$ cm (es wurden 4 Membranen untersucht). Permeationsfläche $F = 100$ qcm. Temperaturbereich $t^\circ = 9$ — 33° . Temperaturkonstanz etwa $\pm 0,2^\circ$. Die permeierten Gas-

mengen weichen bis zu 30 Proz. vom Mittelwert ab.

In der Gaskammer war der Partialdruck des Gases mit dem Gesamtdruck identisch und während der ganzen Versuchsdauer ebenso groß wie der herrschende Atmosphärendruck. Die Außenfläche der Membran wurde von Luft unter Atmosphärendruck gespült.

Ein Eindringen von Luft konnte auch bei langdauernden Versuchen nicht festgestellt werden.

Die Membran wurde mit einem Kitt, der aus Kautschuk, Wachs und Schellack bestand, auf einem Messingring befestigt. Innerhalb dieses Ringes befand sich ein weitmaschiges Drahtnetz, um die Membran einseitig zu stützen. Die Form der Gaskammer mit dem angekitteten Messingring ergibt sich ohne weiteres aus der Fig. 5.

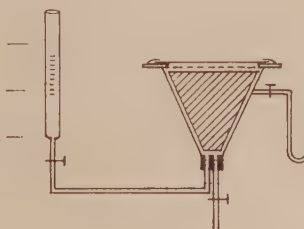


Fig. 5

Um den Gasdruck in der Kammer konstant zu halten, wurde das permeierte Gasvolumen durch ein gleichgroßes Quecksilbervolumen kontinuierlich ersetzt, dessen Zahlenwert an der Bürette abgelesen wurde. Das Volumen der Gaskammer betrug etwa 100 ccm. Der in dem Glas-trichter liegende Füllkörper diente zur Verminderung des Gasvolumens und damit zur Erhöhung der Meßempfindlichkeit.

Die Gasmenge in ccm — reduziert auf 0° und 760 mm — die in 1 Minute durch 1 qcm der 1 cm dicken Membran unter einer Druckdifferenz von 1 Atm. bei der Versuchstemperatur hindurchtritt, bezeichnet Kayser mit dem Buchstaben M .

Für die Temperaturabhängigkeit dieser Größe gibt Kayser folgende Interpolationsformeln an: Kohlensäure:

$$M 10^6 = -5,084 + 2,928 t^\circ.$$

(Die Permeation beginnt danach erst bei ca. $+2^\circ$.)

Wasserstoff:

$$M 10^6 = 5,520 - 0,8756 t^\circ.$$

Der Permeationskoeffizient berechnet sich aus der Umrechnungsgleichung:

$$\delta \cdot d = \frac{M T}{273 \cdot 60}$$

$$\tau = \alpha \cdot \frac{T}{273}$$

²¹⁾ H. Kayser, Wiedemanns Ann. 43, 544 (1891). „Über Diffusion und Absorption durch Kautschuk.“

Tabelle XVI.

Temp. t°	Permeations- koeffizient $\delta \cdot d$ $\cdot 10^{+6}$	Verteilungs- koeffizient τ	Innerer Permeations- koeffizient $(\delta \cdot d)_i$ $\cdot 10^{+6}$
Kohlensäure:			
9,0	0,378	1,1950	0,316
15,5	0,729	1,0920	0,675
18,5	0,815	1,0472	0,799
28,0	1,46	0,9161	1,590
30,4	1,48	0,8856	1,67
33,4	1,78	0,8491	2,10
Wasserstoff:			
12,8	0,259	0,01049	24,7
17,0	0,397	0,00974	40,8
20,6	0,439	0,00909	48,3
27,8	0,539	0,00781	68,9
30,7	0,589	0,00723	81,5

c) Edwards und Pickering²²⁾ untersuchen die Gaspermeabilität von Gummimembranen und Ballonstoffen, d. h. Gummimembranen, die zweiseitig von einem Stoffgewebe eingeschlossen sind, das mit einer dünnen Gummischuttschicht überzogen ist. Die Membranen werden zwischen zwei Gaskammern eingespannt. Durch die Eintrittskammer strömt das zu untersuchende Gas und durch die Austrittskammer strömt trockene Luft. Der Druck in den beiden Kammern beträgt 760 mm Hg und die Temperatur 25°.

Die hindurchdialysierten Gasmengen werden interferometrisch bestimmt.

Der Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Permeabilität läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Permeabilität und Druck: Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Permeabilität des Gummis dem Partialdruck des Gases proportional (H_2 , CO_2).

Permeabilität und Dicke: Die Permeabilität ist der Dicke umgekehrt proportional. Die Dicken variieren von 0,02 bis 0,2 cm. Die dünnsten Membranen zeigen etwas höhere Werte.

Permeabilität und Temperatur: Der Temperaturkoeffizient ist ziemlich hoch. Wasserstoff permeiert bei 100° 22mal schneller als bei 0°. Eine einfache Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht anzugeben (O_2 und He permeieren 17mal schneller).

Permeabilität und Zusammensetzung des Gummis: Mit zunehmender Menge des ge-

bundenen Schwefels (bis 8 Proz.) nimmt die Permeabilität ab. Die Abhängigkeit von der Menge freien Schwefels und der azetonlöslichen Substanz ist nicht eindeutig. Der Zusatz von Füllmitteln ist zur Erzeugung undurchlässiger Gummimembranen beschränkt.

Durchlässigkeit und Alter: Das Altern der Gummimembranen ist mit einer charakteristischen Abnahme der Permeabilität verbunden, weil der gebundene Schwefel zunimmt. Sobald die Membran brüchig wird, steigt die „Permeabilität“ natürlich rapide an.

Der Einfluß der Schutzschicht: Die dünnen Gummischuttschichten auf den Geweben haben auf die Permeabilität der gesamten Membran wenig Einfluß.

Der Einfluß der Unterlage: Die Verfasser zitieren eine Beobachtung von Shakespere, nach der die Permeabilität einer Membran auf die Hälfte abfällt, wenn man sie auf ein Tuch spreitet.

Der Einfluß der Dehnung: Mit wachsender Differenz des gesamten Gasdruckes in den beiden Behältern nimmt die Permeabilität für H_2 zu. Bei einer Druckdifferenz von 15 g/qcm scheint sie einen Grenzwert zu erreichen. Die Permeabilitätszunahme ist bedeutend größer als mit wachsendem Partialdruck.

Die Durchbruchzeit des H_2 betrug weniger als 1 Minute. Die maximale Permeabilität wurde in 1—2 Minuten erreicht.

Schwefelwasserstoff permeiert mit großer Geschwindigkeit (Nachweis mit Pb-Azetat-Lösung) durch Gummifilme; die zu Ballonstoffen verwendet werden. Die Durchlässigkeit einer Gummimembran für CO_2 ohne und mit Gewebedecke (Ballonstoff) verhält sich wie 3 : 2.

Mit CO_2 gesättigter Gummi soll seine Permeabilität gegen H_2 nicht ändern.

Die mit einem Stern versehenen Zahlenwerte des Verteilungskoeffizienten (21°) entnehmen wir der Untersuchung von Ch. S. Venable und Tyler Fuwa, Ind. Engng. Chem. **14**, 139 (1922) („The Solubility of Gases in Rubber and Rubberstock and Effect of Solubility on Penetrability“). Die beiden übrigen Werte sind von Kayser (loc. cit.) gemessen. Die eingeklammerten Werte des inneren Permeationskoeffizienten sind ebenfalls aus Kayser's Angaben berechnet worden. Ihre Übereinstimmung mit den von Edwards und Pickering gemessenen Werten ist befriedigend.

Ebenso wie bei den Versuchen Hagenbach's mit Gelatine erkennt man auch hier deutlich den Unterschied zwischen dem Permea-

²²⁾ J. D. Edwards und S. F. Pickering, Sci. Pap. Bur. Standards **16**, 327 (1920). „Permeability of rubber to gases.“

Tabelle XVII.

Gas bei 25° und 1 Atm.	Permeations- koeffizient (δ^*d)	Verteilungs- koeffizient τ	Innerer Permeationskoeffizient (δ^*d):
Stickstoff	0,054 · 10 ⁻⁶	0,035*	1,54 · 10 ⁻⁶
Luft	0,078	—	—
Argon	0,088	—	—
Sauerstoff	0,15	0,073*	2,05
Helium	0,22	< 0,010*	> 22,0
Wasserstoff	0,34	0,009	37,8 (55,5 · 10 ⁻⁶) nach
Kohlensäure	0,99	0,956	1,03 (1,30 · 10 ⁻⁶) Kayser
Ammoniak	2,72	9,30*	0,29
Methylchlorid	6,30	—	—
Äthylchlorid	67,50	—	—
SO ₂	—	19,50*	—
H ₂ S	—	2,73*	—
Wasserdampf	16—21	—	—
H ₂ O flüssig	32—39	—	—

tionskoeffizienten und dem inneren Permeationskoeffizienten: der erstere ist die technische Gebrauchsgröße, die direkt für die Geschwindigkeit des Gasverlustes eines Gasbehälters (z. B. eines Ballons) charakteristisch ist, der innere Koeffizient hat mehr wissenschaftliches Interesse, er charakterisiert die Permeationsgeschwindigkeit innerhalb des Mediums. Seine Bedeutung wird dann besonders groß, wenn man sich mit der wichtigen Frage befaßt, wie man die Permeabilität eines gegebenen Mediums durch Veränderung des Verteilungskoeffizienten verringert bzw. vergrößert.

Der verschiedene Wert des Permeationskoeffizienten für N₂ und O₂ bedingt, daß die durch Gummi permeierte Luft eine andere Zusammensetzung haben muß als die gewöhnliche. Graham fand für die permeierte Luft einen O₂-Gehalt von ca. 41 Proz. Edwards und Pickering berechnen aus den Permeationskoeffizienten von N₂, O₂ und Ar und ihren Partialdrucken in der normalen Luft folgende Zusammensetzung für die durch Gummi permeierte Luft:

N₂ = 56,8 Proz., O₂ = 42,3 Proz., Ar = 0,9 Proz.

Edwards und Pickering gelangen auf Grund ihrer Messungen zu folgender Vorstellung über die Permeabilität der Gummimembranen:

Das Gas löst sich seinem Partialdruck entsprechend im Gummi und permeiert hindurch. Da die Permeabilität mit der Temperatur rapide wächst, die Löslichkeit aber — wie von Kayser für H₂ und CO₂ festgestellt wurde — abnimmt, so muß der innere Widerstand des Gummis gegen den Gasdurchtritt sehr stark abnehmen.

Je höher der Siedepunkt des Gases, desto größer die Austauschzahl γ . Die spezifischen chemischen Eigenschaften des Gases und des

kolloiden Gummis bestimmen die Löslichkeit und die Austauschzahlen. Für weitergehende Spekulationen halten die Verfasser das Problem noch nicht geeignet.

d) Caro und Schück²³⁾ zeigen, daß der Austritt von Wasserstoff und Eintritt von Luft in einen ruhenden Gasballon von 6500 cbm Inhalt eine Schichtenbildung des Ballongases veranlaßt, derart, daß sich die schwereren Gase (O₂ und N₂) in den unteren und der Wasserstoff in den oberen anreichert. Ferner sind noch die Angaben über den Wasserstoffverlust eines 665 cbm großen Ballons von Interesse.

Die Verfasser stellen fest, daß dieser Ballon, dessen Hülle nicht näher gekennzeichnet wird, nach 24 Tagen 245 cbm Wasserstoff verloren und an Luft 74,4 cbm zugenommen hat. Der Austauschkoeffizient der beiden Gase beträgt demnach:

$$\gamma = \frac{\delta^*_{\text{Luft}}}{\delta^*_{\text{Wasserstoff}}} = 0,292.$$

Nach Edwards und Pickering findet man $\gamma = 0,23$.

e) Die Messungen Frenzel's²⁴⁾ gestatten genauere Angaben über die H₂-Permeabilität eines gummierten — aber nicht näher charakterisierten — Ballonstoffes.

Der Verfasser trennt zwei Kammern durch den betreffenden Ballonstoff ($F = 1500$ qcm)

²³⁾ Caro und B. Schück, Chemiker-Ztg. 35, 405 (1911). „Untersuchungen über die Veränderung von Wasserstoff in Gasballons.“

²⁴⁾ W. Frenzel, Chemiker-Ztg. 43, 530 (1919). „Die Gasdurchlässigkeit von gummierten Ballonstoffen.“

und leitet durch die eine Kammer einen kontinuierlichen Strom von 96 Proz. H_2 mit 60 Proz. relativer Feuchtigkeit und durch die andere Kammer Luft mit der gleichen Feuchtigkeit. Mit einem Gasinterferometer wird der H_2 -Gehalt der Luft zu verschiedenen Zeiten gemessen. Der Wasserstoff besitzt gegen die Luft einen geringen Überdruck von 7 bis 75 mm Wassersäule.

Die Messungen zeigen, daß die Permeabilität des Ballonstoffes erst nach einer bestimmten Induktionszeit einen konstanten Wert annimmt, weil sich offenbar erst der stationäre Zustand einstellen muß, der für jeden gewählten Überdruck einen charakteristischen Permeabilitätswert liefert.

Frenzel gibt die Permeabilität in

$$\frac{\text{Litern}}{\text{qm 24 Stunden}} = A \text{ an,}$$

wobei das Gasvolumen auf Normalbedingungen reduziert wurde. Um aus diesen Angaben die von uns benutzte Permeabilität zu berechnen, besteht die Umrechnungsgleichung:

$$\delta^* = A \cdot 1,158 \cdot 10^{-6} \frac{T}{273}.$$

Angaben über die Stoffdicke werden nicht gemacht, wohl aber wird das Quadratmetergewicht des Stoffes verzeichnet. Setzen wir das spezifische Gewicht des Kautschuks $\rho = 0,9455$, so können wir doch noch zu einer angenäherten Berechnung der Dicke gelangen.

Es resultieren dann folgende Permeationskoeffizienten des Wasserstoffs:

Tabelle XVIII.

Überdruck g/qcm	Permeabilität δ^*	Dicke d cm	Permeations- koeffizient (δ^*d)	
Gummi, unvulkanisiert, $t = 15,1^\circ$, 415 g/qm				Edwards und Pickering (δ^*d) _{25°} = $0,34 \cdot 10^{-6}$ Kayser (δ^*d) _{17°} = $0,40 \cdot 10^{-6}$
6	$13,42 \cdot 10^{-6}$	0,0438	$0,59 \cdot 10^{-6}$	
3	9,76	0,0438	0,43	
Gummi vulkanisiert, $t = 18,1^\circ$, 385 g/qm				
7	$11,1 \cdot 10^{-6}$	0,0406	$0,45 \cdot 10^{-6}$	
4	9,85	0,0406	0,40	
1	7,4	0,0406	0,30	
Ballonstoff, einfach gummiert, $t = 13^\circ$, 195 g/qm				
7,5	$72,8 \cdot 10^{-6}$	0,0206	$1,5 \cdot 10^{-6}$	
3,4	66,6	0,0206	1,4	
0,7	53,5	0,0206	1,1	

Die einfach gummierten Stoffe zeigten unter dem Mikroskop deutlich kapillare Öffnungen, darauf wird ihr größerer Permeationskoeffizient zurückgeführt. Parallel doubliertes Gewebe liefert bei gleichen Gummi- und Gewebegewichten 10 Proz. höhere Permeabilitätswerte als diagonal doubliertes. Die dreifachen Gewebe erreichen auch bei höheren Überdrucken nicht den Wert $\delta^* = 10^{-5}$.

(NB. Nach W. Klemperer²⁵) bewegen sich die Permeabilitätswerte der Ballon- und Zellenstoffe — bei 15° und 3 g/qcm Überdruck — in der Praxis zwischen $\delta^* = 3 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-8} . Bei welcher Dicke?) „Der Ballonstoff verhält sich mit wachsendem Überdruck wie eine Kautschukplatte, solange Kautschuk und Gewebe sich beide gleichmäßig ausdehnen. Bei höheren Drucken verhindert das Gewebe eine weitere Ausdehnung des Gummis und verursacht

eine Verdichtung, wodurch die Reibung des diffundierenden Gases vergrößert wird und die Durchlässigkeit mit wachsendem Druck nur noch langsamer ansteigt als beim Gummi.“

3. Deckschichten für Ballonstoffe. Über die Permeabilität verschiedener Materialien für Wasserstoff, die als Deckschichten für Ballonstoffe in Frage kommen können, liegen sorgfältige Messungen von Th. P. Sager²⁶) vor.

Der Verfasser betont, daß es nur wenige Stoffe gibt, an die so verschiedenartige und bestimmte Ansprüche gestellt werden wie an die Stoffe, die zur Anfertigung von Ballon- und Gaszellohnen benutzt werden. Die Stoffe sollen undurchlässig gegen das Füllgas und möglichst leicht

²⁵) W. Klemperer, Handb. d. exper. Phys. 4, Teil 3, 141. Hydro- und Aeromechanik. Luftschiff-Meßtechnik (Leipzig).

²⁶) Theron, P. Sager, N. B. S. J. Res. 13, 879 (1934). „Permeability of synthetic film-forming Materials to Hydrogen.“ Dieselbe Zeitschr. 19, 181 (1937). „Permeability of organic Polysulphide Resins to Hydrogen.“

sein, und sollen mit einer hohen Festigkeit auch eine große Widerstandsfähigkeit gegen Temperatur- und Feuchtigkeitseinflüsse aufweisen.

Die bei den Zeppelinluftschiffen bis 1914 verwendete Goldschlägerhaut ist zu teuer und verhinderte ein weiteres Wachsen der Luftschiffe²⁷⁾. Die moderne Entwicklung befaßt sich mit der Prüfung gummierter Ballonstoffe und der Anwendung von Gelatine und regenerierter Zellulose in Verbindung mit Gummi.

Der Verfasser stellt sich — mit geringen Ausnahmen — seine Proben selbst her, indem er ein bestimmtes Baumwollgewebe mit der filmbildenden Substanz, die in einem geeigneten Solvens gelöst ist, bedeckt.

Der Einfluß des Baumwollgewebes auf die H_2 -Permeabilität des gummierten Stoffes ergibt sich aus der Tabelle XIX.

Der Verfasser schließt daraus, daß der Permeationskoeffizient mit wachsender Fadenzahl abnimmt. Aus diesem Grunde muß zu Vergleichszwecken immer dasselbe Baumwollgewebe benutzt werden.

Die Messungen wurden prinzipiell nach derselben Methode durchgeführt, die im Abschnitt 2e (Frenzel) ausreichend beschrieben wurde (Tabelle XX).

Die Messungen scheinen — nach Ansicht des Verfassers — die Erwartung zu bestätigen, daß eine geringe H_2 -Permeabilität bei gleicher Schichtdicke mit einer geringen Löslichkeit des Wasserstoffs in der betreffenden Schicht verbunden ist, sofern man die Löslichkeit des H_2 in kommensurablen Verbindungen — d. h. Verbindungen vom gleichen Typ, aber einfacherer Struktur — zum Vergleich heranziehen darf (z. B. H_2O , Glycerin, CS_2).

Sehr geringe Permeabilität zeigen die Stoffe, die reich an OH-Gruppen sind, aber sie sind auch

in der Regel in unerwünschter Weise hygroskopisch. Diese Feststellung macht die Tatsache erklärlich, weshalb bei der Herstellung von Ballonstoffen Materialien mit hydrophilen Eigenschaften (z. B. Gelatine) so bevorzugt zur Zurückhaltung des Füllgases verwendet wurden.

4. Zelluloseestermembranen (völlig getrocknet). a) J. H. Northrop²⁸⁾ mißt die Permeation von Gasen, Wasser und gelösten Stoffen durch völlig getrocknete Kollodiummembranen. Die permeierte Menge wird in allen Fällen auf das Konzentrationsgefälle von 1 Mol pro ccm/cm und den „Tag“ als Zeiteinheit bezogen. Ferner wird der Verteilungskoeffizient τ des hindurchtretenden Stoffes zwischen dem Kollodium und der flüssigen bzw. gasförmigen Phase bestimmt und die obige Menge auf die „Konzentration des Stoffes im Kollodium“ umgerechnet.

Im Prinzip wird also von Northrop dasselbe Vergleichsverfahren eingeschlagen, das auch von uns hier benutzt wird.

Der Verteilungskoeffizient ist definiert durch die Beziehung:

$$\tau = \frac{\text{g/ccm Kollodium}}{\text{g/ccm Solvens bzw. Gas}}$$

Die etwa $2 \cdot 10^{-3}$ cm dicken Membranen wurden in Sackform aus Merck's Kollodium hergestellt und 3 Tage an der Luft getrocknet. Dann wurden sie gewässert und anschließend 3 Tage im H_2SO_4 -Exsikkator getrocknet. Die Messungen wurden in einem Thermostaten bei Zimmertemperatur vorgenommen (Tab. XXI).

Besonders interessant sind die Ergebnisse der Versuche, die in Tabelle XXII kurz beschrieben sind.

Man findet also in allen Fällen dieselben Permeationskoeffizienten, die auch bei Gas—Gas-Permeation durch völlig trockene Kollodiummembranen gefunden wurden.

Tabelle XIX.

Tuchgewicht g/qcm	Fäden pro cm		Gummigewicht g/qcm	Dicke <i>d</i>	Permeabilität δ^*	Permeations- koeffizient (δ^*d)
	Kette	Einschlag				
$5,09 \cdot 10^{-3}$	52	52,7	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$	$44,6 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$
5,43	78	67,6	3,06	3,25	27,8	0,90
7,47	49,1	52,0	3,06	3,25	51,0	1,66
6,79	52,4	48,8	3,06	3,25	54,5	1,72
5,43	52,7	52,4	2,89	3,05	42,1	1,37

(NB. Die Dicke der untersuchten Schichten wird niemals angegeben. Wir berechnen sie — soweit dies möglich ist — aus dem Flächengewicht der Schicht und ihrem spezifischen Gewicht.)

²⁷⁾ J. Fulton, Amer. Soc. Naval Eng. 41, 47 (1929).

²⁸⁾ J. H. Northrop, J. gen. Physiol. 11, 233

(1928); 12, 435 (1928). „The Permeability of dry Collodion Membranes.“

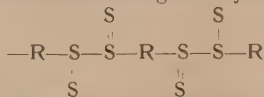
Tabelle XX. Versuchstemperatur: $t = 25^\circ$. Eintrittskammer: H_2 unter einem Druck, der mit 3 g/qcm über dem herrschenden Atmosphärendruck liegt. Austrittskammer: Luft unter Atmosphärendruck. Alle Wägungen wurden bei 21° und 65 Proz. relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Schichtbildner	Solvens	Gewicht der Deckschicht g/qcm	Dicke d	Permeabilität δ^*	Permeations- koeffizient (δ^*d)
Cellophan	—	$5,14 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Polyvinylalkohol	H_2O	6,8		1,16	
Polyvinylalkohol	H_2O	6,4		2,31	
Polyvinylazetat	C_2H_5OH	9,8		8,11	
Polyvinylazetat	C_2H_5OH	8,8		4,64	
Äthylenglykolzitrat	C_2H_5OH	10,9		1,16	
Diäthylenglykolzitrat	C_2H_5OH	11,9		1,16	
Glyzerinphthalat		12,1		2,315	
Äthylenglykolphthalat		12,5		3,48	
Diäthylenglykolphthalat		10,5		5,8	
Glyzerinsuccinat	10 Proz. Äthylazetat + 90 Proz. Azeton	8,1		11,58	
Diäthylenglykolsucc.		10,9		10,4	
Glyzerinsebacat		11,2		12,7	
Diäthylenglykoleb.		10,2		18,5	
Polyvinylazetat (hochvisk.)	C_2H_5OH	9,2		54,5	
Polyvinylazetat (hochvisk.)	C_2H_5OH	9,8		35,9	
Polyvinylazetat (niedrigvisk.)	C_2H_5OH	9,5		115,0	
Polyvinylazetat (niedrigvisk.)	C_2H_5OH	9,8		150,0	
Zellulosenitrat	Mischung II	12,2	7,6	85,7	$6,5 \cdot 10^{-8}$
Zellulosenitrat	Mischung II	11,2	7,0	110,0	7,7
Zelluloseazetat	Mischung I	7,8	5,8	173,8	10,2
Zelluloseazetat	Mischung I	6,1	4,6	243,0	11,5
Zelluloseazetostearat	C_6H_6	9,2		197,0	
Polyäthylensulfid (Thiocol. A)		32,1		2,3	
Polyäthylensulfid (Thiocol. A)		17,6		5,8	
Polychloropren (Dupren)		12,2		68,3	
Ätherlöslicher Gummi	Toluol	9,5		107,7	
Smoked Sheet		6,7	6,3	220,0	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Smoked Sheet		5,7	5,4	255,0	1,37

Mischung I = 60 Proz. Äthylendichlorid
10 Proz. Äthylalkohol
10 Proz. Methylzellulose
5 Proz. Cellosolveazetat
15 Proz. Äthylazetat

Mischung II = 60 Proz. Äthylalkohol
20 Proz. Toluol
10 Proz. Äthylazetat
10 Proz. Cellosolve

In einer neueren Arbeit (loc. cit.) untersucht Sager die Permeabilität organischer Polysulfid-Harze für Wasserstoff. Die Harze entstehen durch Umsatz von $Cl \cdot CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-Cl$ mit Na_2S_x . Den kleinsten Permeationskoeffizienten zeigen diejenigen Produkte, die 4 S-Atome in der Baugruppe enthalten:



(„Tetrasulfid-Derivate“). Die Permeabilität wurde an freitragenden Membranen gemessen.

Disulfid-Derivate	β -Trichloräthan	$30 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-8}$
		25	$2,32 \cdot 10^{-8}$
		17	$2,70 \cdot 10^{-8}$
		15	$2,43 \cdot 10^{-8}$
		11	$2,80 \cdot 10^{-8}$
Tetrasulfid-Derivate	β -Trichloräthan	33	$0,75 \cdot 10^{-8}$
		24	$1,1 \cdot 10^{-8}$
		19	$1,32 \cdot 10^{-8}$
		16	$1,47 \cdot 10^{-8}$
		9	$1,25 \cdot 10^{-8}$
Gummi		30	$34,7 \cdot 10^{-8}$
		25	$41,0 \cdot 10^{-8}$
		18	$41,6 \cdot 10^{-8}$

Tabelle XXI.

System	Permeations- koeffizient (δ^*d)	Verteilungs- koeffizient τ	Inn. Permeations- koeffizient (δ^*d) _i
Die Gase (0,05—1,0 Atm.):			
H ₂ gegen H ₂	87 · 10 ⁻¹⁰	0,1	870 · 10 ⁻¹⁰
O ₂ gegen O ₂	12,9	0,23	56
N ₂ gegen N ₂	5,25	0,15	35
HCl gegen HCl	> 2800,0	> 100	28
CO ₂ gegen O ₂	78,1	4,6	17
CO ₂ gegen CO ₂	73,5	4,6	16
Die Lösungen (0,01—1,0 mol.):			
HCOOH gegen H ₂ O	1,8	0,75	2,4
CH ₃ ClCOOH gegen H ₂ O	0,288	0,36	0,8
C ₆ H ₅ OH gegen H ₂ O	1,74	2,8	0,62
CH ₃ COOH gegen H ₂ O	0,44	1,00	0,44
CHCl ₃ COOH gegen H ₂ O	0,033	0,11	0,3
HgCl ₂ gegen H ₂ O	0,0336	0,16	0,21

Tabelle XXII.

Eintrittskammer	Membran	Austrittskammer	Permeationskoeffizient (δ^*d)	(δ^*d) _i
H ₂ trocken $p_e = 1,1$ Atm.	Über H ₂ SO ₄ getrocknet	Luft trocken $p_a = 1$ Atm.	1100 · 10 ⁻¹⁰	110 · 10 ⁻¹⁰
H ₂ gesättigt mit H ₂ O	Mit H ₂ O-Dampf ges.	Luft mit H ₂ O gesätt.	1160	116
H ₂	In H ₂ O getaucht	H ₂ O-flüssig	1040	104
H ₂ O mit CO ₂ gesätt.	Membran	$\frac{1}{100}$ n NaOH	100	22
			86	19
CO ₂ -Gas	Membran	CO ₂ -Gas	78	17

Aus osmotischen Messungen an 0,25 bis 1,0 molaren Lösungen von Rohrzucker bzw. Salzen ergibt sich für die Permeationskoeffizienten des Wassers:

$$(\delta^*d) = 0,312 \text{ bis } 1,45 \cdot 10^{-10},$$

$$(\delta^*d)_i = 3,6 \text{ bis } 11,6 \cdot 10^{-8}.$$

Der Verfasser schließt aus diesen Versuchen, daß die Permeation des H₂ nicht durch Kapillaren erfolgen kann, denn durch Kapillaren, die für das H₂-Molekül passierbar sind, müßte auch das nur wenig größere H₂O-Molekül hindurchtreten können. Aus dieser Sachlage würde folgen, daß bei den Versuchen in gasförmiger Phase der H₂ durch gaserfüllte Poren und bei Anwendung einer einseitig mit Wasser bedeckten Membran durch wassergefüllte Poren hindurchtreten müßte.

Da sich aber die Diffusionskoeffizienten des H₂ in Luft bzw. Wasser wie 10000:1 verhalten, so kann die Gleichheit des Permeationskoeffizienten bei den obigen Versuchen nur vom Standpunkt der Lösungstheorie befriedigend erklärt werden.

b) Wosnessensky und Dubnikow²⁹⁾ untersuchen die Permeabilität scharf getrockneter Azetylzellulosemembranen für Wasserdampf.

²⁹⁾ S. Wosnessensky und L. Dubnikow, Kolloid-Z. 74, 183 (1936). „Diffusion von Wasserdampf

Die Membranen wurden nach Verdunstung des Lösungsmittels (11—12 Minuten) nachträglich 24 Stunden lang in einem Trockenschrank bei 50—60° aufgehoben.

Zusammensetzung der Lösungen: Azetylzellulose (Azetylzahl 56). 18 Proz. in 85 Proz. Azeton + 15 Proz. Äthylalkohol.

Die Membran ($F = 3,80$ qcm) wird zwischen zwei Glaskammern eingespannt. Die Eintrittskammer enthält eine Lösung von bestimmtem Wasserdampfdruck. Durch die Austrittskammer wird trockene Luft geleitet. Der Durchbruch des Wasserdampfes durch die Membran wird mit einer Mikrowaage gemessen, die aus einer Quarzspirale mit P₂O₅-Schälchen besteht. Der Ausschlag der Waage wird mit einem Kathetometer beobachtet.

Die durch die Fläche F (qcm) in t Minuten hindurchgetretene Wassermenge wurde in Absorptionsröhren (P₂O₅) ermittelt.

Die Umrechnungsgleichung³⁰⁾ lautet:

$$(\delta^*d) = \frac{m}{F t 60} \frac{d}{c_e}$$

durch Azetyl- und Nitrozellulosemembranen.“ (Von den letzteren haben wir in der Arbeit keine Angaben gefunden.)

Tabelle XXIII. Versuchstemperatur $t = 25^\circ$. Membrandicke $d = 0,01$ cm.

H ₂ O-Konzentration in g/ccm c_e	Durchbruchzeit *) t_D Min.	Verteilungskoeffiz. τ	Permeationskoeffizienten (δ^*d)	(δ^*d) _i
$2,3 \cdot 10^{-5}$	20	7690	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-8}$
2,3	20	7690	1,02	1,33
2,025	23	6320	0,785	1,62
1,335	28	4070	0,811	1,99
0,483	47	4220	0,828	1,96

*) Die Berechnung der Durchbruchzeit aus der Formel: $t_D = \varphi d + A$, worin φ und A Konstanten sind, ist nicht korrekt, denn wenn die Gleichungen:

$$m = 2\tau c_e F \sqrt{\frac{(\delta^*d)_i t}{\pi}} \quad \text{und} \quad \frac{dm}{dt} = \frac{\tau c_e F (\delta^*d)_i}{d}$$

gleichzeitig bestehen sollen — was sicherlich nicht richtig ist und nur bei sehr langsamer Permeation eine Annäherung darstellt — so folgt

$$t_D = \frac{d^2}{(\delta^*d)_i \pi} \quad \text{und nicht} \quad t_D = \varphi \cdot d + \text{const.}$$

Der Verteilungskoeffizient wurde mit dem spezifischen Gewicht der Azetylzellulose (1,33) aus den Absorptionsangaben der Verfasser berechnet.

Der Einfluß der Versuchstemperatur: Für die Temperaturen 25, 35 und 45° finden die Verfasser:

$c_e = 2,3 \cdot 10^{-5}$	$t_D = 20$	$(\delta^*d) = 1,09 \cdot 10^{-4}$
3,96	11	1,31
6,52	8	1,46

Der Einfluß eines Füllmittels: Füllmittel: 1 Teil p-Toluolsulfamid + 1,5 Teil Phthalsäure-Äthyläther. Konzentrationen: 0, 10, 25 %/o. Membrandicke: $d = 0,0054$ cm:

$c_e = 2,3 \cdot 10^{-5}$	$t_D = 11$	$(\delta^*d) = 0,99 \cdot 10^{-4}$
2,3	19	0,735
2,3	22	0,445

5. Farblackschichten. R. I. Wray und A. R. van Vorst³¹⁾ bzw. J. D. Edwards und R. I. Wray untersuchen die Permeabilität von Farblackschichten für Wasserdampf. Die Arbeiten sind besonders unter dem Gesichtspunkt des Korrosionsschutzes durchgeführt und begegnen sich in ihrer Zielsetzung mit den Arbeiten von F. L. Browne³²⁾.

Die ersten verwenden bei ihren Messungen isolierte Farblackschichten ohne Unterlage, der letztere mißt die Feuchtigkeitzunahme einer Holztafel, die allseitig von der Farblackschicht bedeckt ist und sich in einer Atmosphäre hoher Feuchtigkeit befindet. Diese Methode entspricht zwar mehr den technischen Ansprüchen, er-

³⁰⁾ Die (δ^*d) -Werte sind aus dem linearen Teil der $m-t$ -Kurven berechnet.

³¹⁾ R. I. Wray und A. R. van Vorst, Ind. Engng. Chem. **25**, 842 (1933); J. D. Edwards und R. I. Wray, Ind. Engng. Chem. **28**, 549 (1936). „Permeability of Paint Films to Moisture“.

³²⁾ F. L. Browne, Forest. Products Laboratory, Madison-Wisconsin.

schwert aber sehr die theoretische Auswertung der Meßresultate. Wir beschäftigen uns deshalb ausschließlich mit der Permeabilität der freien Farblackschichten.

Die Schichten wurden folgendermaßen gewonnen und untersucht:

25 ccm Farbe wurden auf das Zentrum einer amalgamierten Zinnplatte gebracht, die sich mit 300 Umdrehungen/min drehte. Nach Trocknung der Farbe wurden Scheiben von 10,5 cm Durchmesser von der Tafel abgestreift und mit einer besonderen Wachsmischung auf flachen Petrischalen befestigt, die mit aktiver Tonerde als Adsorbens gefüllt waren. Die gewogenen Schalen standen in einer Feuchtigkeitskammer, die bei 27° automatisch auf bestimmte Feuchtigkeit gehalten wurden. In Intervallen von 48 Stunden gelangten die Schalen zur Bestimmung der hindurchgegangenen Wassermengen zur Wägung. Die Dicke einer Einzelschicht betrug etwa 0,0025 cm. Die Verfasser geben den „Feuchtigkeitswiderstand“ der Farblackschichten an, d. h. den reziproken Wert der in 1 Stunde und pro qcm hindurchgetretenen Wassermenge im mg (Abkürzung FW).

Um den „Feuchtigkeitswiderstand“ bei $26,7^\circ$ in den Permeationskoeffizienten umzurechnen, besteht die Gleichung:

$$(\delta^*d) = \frac{6,95 \cdot 10^{-10}}{FW c_e}$$

Das spezifische Gewicht der Schichten liegt — nach einer brieflichen Mitteilung — zwischen 1,10 bis 1,30.

Beispiel: Aluminiumfarbe (240 g Al-Pulver pro Liter „long-oil“-Firnis). Versuchstemperatur: $26,7^\circ$ (Tabelle XXIV).

Für flüssiges Wasser ist die Permeabilität der Schicht kleiner als für eine gesättigte Dampf-atmosphäre. Die Verfasser erklären dies durch die Nichtbenetzbarkeit der Farblackschicht.

Tabelle XXIV.

Relative Feuchtigkeit Proz.	H ₂ O-Konzentration g/ccm in c_0	Verteilungskoeffizient τ	Permeationskoeffizienten	
			(δ^*d)	$(\delta^*d)_i$
37	$0,937 \cdot 10^{-5}$	156	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-8}$
51	1,29	279	1,9	0,69
72	1,82	363	2,2	0,62
80	2,03	369	2,4	0,66
90	2,28	460	2,8	0,60
95	2,40	653	—	—
100	2,53	798	3,3	0,415

Die Permeabilität fällt etwas mit wachsender Temperatur. In dem Intervall von 15,6 bis 32,2° ist diese Änderung jedoch zu vernachlässigen.

Der Einfluß des Alters der Schichten: Die oben angegebenen Werte des Permeationskoeffizienten beziehen sich auf frisch hergestellte Schichten, sie stellen Anfangswerte dar.

In dieser Anfangsperiode zeigt die Permeabilität kaum Änderungen, mit wachsendem Alter erhärtet die Schicht und vermindert ihre Permeabili-

tät, danach setzt aber wieder eine Periode ein, wo sie dauernd zunimmt. Schlechte Farblack-schichten zeigen dann eine schnell wachsende Permeabilität, während gute gar keinen oder nur langsamen Anstieg aufweisen.

Aus dem großen Versuchsmaterial führen wir nur ein Beispiel an: Die Schichten wurden 36 Monate der Witterung ausgesetzt und alle 6 Monate ihre Wasserdampfpermeabilität gemessen.

Tabelle XXV. Al-Farblackschicht.

Zahl der Deck- schichten	Dicke <i>d</i> cm	Innerer Permeationskoeffizient nach					
		Anfang	6 Mon.	12 Mon.	18 Mon.	24 Mon.	36 Mon.
		[δ*d] _i qcm/sec · 10 ¹⁰					
1	2,8 · 10 ⁻³	63	47	105	340 ·	ca. 2000	brüchig
2	4,9	26	28	18	20	25	32
3	7,3	16	19	16	13	16	18

Je feiner das Al-Pulver, desto geringer wird die Permeabilität der Schicht und desto langsamer ändert sich ihr Endwert. Die Blättchenform des Al-Pulvers ist sehr wahrscheinlich ein wichtiger Grund für die geringe Permeabilität der Al-Farbanstriche verglichen mit den Werten, die für viele andere Anstriche gefunden wurden.

Da man härtere Schichten durch Erhitzen auf höhere Temperatur erhalten kann, so wurde untersucht, ob sich hierdurch die Permeabilität noch weiter herabdrücken läßt. Das war in der Tat der Fall. Sie sinkt etwa auf die Hälfte ihres früheren Wertes (einstündiges Erhitzen auf 60 bis 175°).

Die Permeabilität einer reinen Firnissschicht vermindert sich ungefähr um 40 Proz. für jedes

Volumprozent Al-Pulver, das in der trockenen Schicht vorhanden ist. Für Lithopone beträgt diese Zahl 13 Proz. und für „Blei-Zink-Weiß“ 9 Proz.

6. Gläser. a) Urry³³⁾ untersuchte die Permeabilität verschiedener Gläser für Helium bei verschiedenen Temperaturen. Als quantitative Analysenmethode benutzte er dabei die von Paneth und Peters³⁴⁾ ausgearbeitete spektroskopische Methode, deren theoretische und praktische Empfindlichkeit für den He-Nachweis zusammenfallen und 10^{-10} ccm He bzw. Ne betragen. Die kleinste Luftmenge, die mit den letzten He-Linien noch nachgewiesen werden kann, ist von der Größenordnung 10^{-5} ccm.

Die untersuchten Gläser hatten folgende Zusammensetzung:

Tabelle XXVI.

Glassorte	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃	PbO	ZnO	Mn ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
Pyrex G.	80,75	4,1	0,1	0,3	12,0	0,4	—	—	—	2,2
Blei G.	56,0	—	12,1	—	—	—	31,2	—	—	0,7
Soda G.	69,0	11,1	—	12,5	—	—	—	—	—	7,4
Jena 16'''	67,3	14,0	—	7,0	2,0	—	—	7,0	0,2	2,5

³³⁾ W. D. Urry, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3887 (1932). „The Permeability of various Glasses to Helium.“

³⁴⁾ F. Paneth und K. Peters, Z. physik. Chem. **134**, 353 (1928). Heliumuntersuchungen I. „Über die Methode zum Nachweis kleinster He-Mengen.“

Die Ergebnisse: Tabelle XXVII. $v_a = 700$ ccm.
Gesamtdauer des Versuchs 10–30 Stunden.
Glasdicke $d = 0,1$ cm.

Glassorte	Temp. C°	Eintritts- druck p_e g/qcm	Permeations- koeffizient $\delta \cdot d$
Pyrex Gl.	81	27,2	$2,62 \cdot 10^{-10}$
		74,7	2,29
		129,0	2,32
		170,0	2,08
		238,0	1,90
	172	7,47	14,4
		27,4	13,2
		74,7	11,8
		133,0	10,2
		170,0	10,7
	283	238,0	10,3
		0,03	211
		0,13	284
		1,63	73,6
		7,47	75,5
		27,2	64,1
		39,4	59,6
		63,9	57,9
		74,7	56,4
		88,4	55,3
		136,0	53,1
		208,0	50,9
		238,0	49,9
Blei Gl.	283	12,5	5,55
		27,2	3,85
		61,1	2,78
		109,0	2,19
		175,0	1,72
		217,0	1,68
		284,0	1,49
Soda Gl.	283	13,6	1,50
		13,6	1,61
		13,6	1,50
		59,0	0,840
		63,8	0,798
		127	0,718
		190	0,587
Jena 16''' Gl.	283	251	0,580
		264	0,00085
		134	0,018
		272	0,018
		273	0,048
		274	0,146
		283	0,420
		14	1,03
		16	1,15
		61,1	0,665
		67,9	0,583
		107,0	0,572
	283	164,0	0,474
		238	0,415
		277	0,420

Urry gibt die Permeabilität (Q) in ccm
(reduziert auf 0° und 760 mm) pro qcm pro sec
und 1 mm Wanddicke an. Unsere Umrechnungs-
gleichung lautet:

$$(\delta \cdot d) = \frac{Q \cdot 0,1 \cdot 760 \cdot T}{p_e \cdot 273} \cdot 1,36.$$

Die Abhängigkeit der Permeabilität vom
Druck läßt sich nach Urry wiedergeben durch
die Gleichung:

$$Q = a P^n, \text{ worin } P = \frac{p_e}{1,36} \text{ mm Hg bedeutet.}$$

a und n sind Konstanten, von denen sich a mit
der Temperatur und n mit der Glassorte ändert.

In unserer Schreibweise lautet die Beziehung:

$$(\delta \cdot d) = 0,379 T a \left(\frac{p_e}{1,36} \right)^{n-1}.$$

Tabelle XXVIII.

Temp. C°	Glassorte:			
	Pyrexglas $n=0,88$ α	Bleiglas $n=0,58$ α	Sodaglas $n=0,64$ α	Jen.16'''- Glas $n=0,66$ α
283	$58,2 \cdot 10^{-12}$	$8,8 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$
220	29,5	—	—	—
172	15,7	—	—	—
125	7,9	—	—	—
81	3,7	—	—	—

Die Temperaturabhängigkeit beschreibt
Urry durch die Gleichung:

$$Q = \beta T^m.$$

Nach unserer Schreibweise erhält man:

$$(\delta \cdot d) = \frac{0,379}{p_e} \beta T^{m+1}.$$

Tabelle XXIX.

P mm Hg	Pyrexglas $m = 6,09$ β	Jenaer 16'''-Glas $m = 9,02$ β
202	$10 \cdot 10^{-28}$	$3,24 \cdot 10^{-36}$
175	5,96	—
100	1,5	—
20	0,32	—
5,5	—	—

Im allgemeinen kommt Urry zu folgender
Beurteilung:

Zwischen der chemischen Zusammensetzung
der Gläser und ihrer Permeabilität kann kein
Zusammenhang angegeben werden. Die n -Werte
sind dem $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ -Gehalt proportional.
Die Gläser mit mittlerem SiO_2 -Gehalt zeigen eine
geringere Permeabilität als die mit höchstem und
kleinstem Gehalt. Auch zwischen dem Viskosi-
tätskoeffizienten, der Dichte und der Dielektri-
zitätskonstanten besteht kein erkennbarer Zu-
sammenhang mit der Permeabilität.

Bei 283° und $p_e = 9,5 \text{ g/qcm}$ ist der Permeationskoeffizient für He 17,8mal größer als für Wasserstoff. Der letztere wird sehr fest adsorbiert und kann deshalb nicht so schnell permeieren wie Helium, das wesentlich schwächer festgehalten wird.

Die Konstante n repräsentiert die Stärke der Adsorption.

b) Liu Sheng T'Sai und T. R. Hogness³⁵⁾ messen den Permeationskoeffizienten von durchsichtigem Quarzglas bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Druckdifferenz (1 Atm. gegen Vakuum) für Helium, Neon, Argon, Stickstoff und Sauerstoff.

Die Dicke des Glases betrug $d = 0,033 \text{ cm}$.

Die hindurchgetretenen Gasmengen wurden mit einem McLeod-Manometer gemessen. Für Stickstoff, Sauerstoff und Argon konnte keine Permeabilität gemessen werden. Beim Argon konnte bei den höchsten Temperaturen ein Durchtritt spektroskopisch festgestellt werden, aber die Mengen waren unmeßbar klein. Die Ergebnisse wurden — wie immer — auf die Versuchstemperatur umgerechnet.

Tabelle XXX.

Gasart	Temp. C°	Permeationskoeffizient (δ^*d)
Helium	180	$1,4 \cdot 10^{-8}$
	310	5,3
	440	15,0
	585	37
	770	76
	955	141
Neon	520	0,36
	585	0,61
	760	1,94
	980	5,36

Die Verfasser bemerken zu ihren Versuchen: „Man muß annehmen, daß das Quarzglas Kanäle besitzt, deren freier Raum mit wachsender Temperatur zunimmt. Wie die Röntgenanalyse zeigt, setzt beim Quarzglas nach 30 Minuten während der Erhitzung auf 700° eine merkliche Entglasung ein. Dadurch werden zweifellos die Kanäle vergrößert.“

(NB. Der Umwandlungspunkt von Quarz in Tridymit liegt bei 870°.

Spezifisches Gewicht vom Quarzglas = 2,1.
Quarkristall = 2,6—2,7.
Tridymit = 2,3.)

„Wir fanden, daß Quarzglas, das auf hohe Temperaturen erhitzt wurde, eine dauernde Veränderung erfährt, die mit einer größeren Permeabilität für

³⁵⁾ Liu Sheng T'Sai und T. R. Hogness, J. phys. Chem. **36**, 2595 (1932). „The Diffusion of Gases through fused Quartz.“

Helium verbunden ist. Da verschiedene Quarzglasproben etwas verschiedene Resultate lieferten und da die Permeabilität auch etwas von der vorhergehenden Wärmebehandlung abhängt, so gelten die absoluten Werte nur für die untersuchte Probe und können nicht exakt für andere Berechnungen benutzt werden.“

c) H. Wüstner³⁶⁾ untersuchte die Permeation und die Absorption von Wasserstoff durch Quarzglas bei sehr hohen Temperaturen und Drucken. Wir können also aus seinen Angaben den inneren Permeationskoeffizienten berechnen.

Tabelle XXXI.

Temp. t° C	Druck Atm.	Ver- teilungs- koeffiz. τ	Permeation- koeffizienten	
			δ^*d	(δ^*d) _i
400	875	4,96	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-7}$
600	900	7,38	2,10	2,85
800	925	10,7	3,7	3,62
1000	950	10,0	11,6	11,6

d) Über die Permeabilität verschiedener Gläser für Helium bei Zimmertemperatur liegen Messungen von Lord Rayleigh³⁷⁾ vor.

Die runden Probescheiben besitzen einen Querschnitt von 15,9 qcm, sie wurden zwischen zwei Gaskammern (gegebenenfalls durch eine Siebunterlage gestützt) luftdicht befestigt (mit „soft red wax“). Die Eintrittskammer wird mit Helium von Atmosphärendruck gefüllt und zugeschmolzen. Die Austrittskammer wird völlig evakuiert und mit einem Glashahn verschlossen. Nach Tagen oder Monaten wird die Austrittskammer an ein McLeod-Instrument angeschlossen und die permeierte Gasmenge manometrisch bestimmt. Die Reinheit des Heliums wird spektroskopisch kontrolliert.

Die Durchtrittsgeschwindigkeit wird angegeben in:

$$Q = \frac{\text{cbmm}}{\text{qcm/Tag}} \text{ für 1 mm dicke Platten.}$$

Die Umrechnungsgleichung lautet demnach:

$$(\delta^*d) = 1,158 \cdot 10^{-9} Q.$$

³⁶⁾ H. Wüstner, Ann. d. Phys. **351**, 1095 (1915). „Über Diffusion und Absorption von H₂ durch Quarz.“

³⁷⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **156**, 350 (1936). „Studies on the Passage of Helium at ordinary Temperature through Glasses, Crystals, and organic Materials.“ Vgl. auch die vorläufige Mitteilung desselben Verfassers in Nature **135**, 993 (1935). „Passage of Helium through apparently compact Materials.“ Die dort gemachten Angaben über die Permeabilität von Kristallen werden in der neueren Arbeit revidiert.

Tabelle XXXII.

Glassorte	(δ^*d)
Quarzglas (silica) $d = 0,006$ cm	$4,35 \cdot 10^{-10}$
Optisches Quarzglas $d = 0,226$ cm	3,25
Quarzglas $d = 0,226$ cm	1,85
Dünnes Quarzrohr	4,0
Geschmolz. Bortrioxyd	4,15
Geschm. Bortrioxyd, andere Schmelze	4,25
Pyrexglas (80 Proz. SiO_2)	0,3
Corexglas	
(Hauptbestandteil Ca-Phosphat)	$< 3 \cdot 10^{-13}$
Extra weiße Glasplatte	$< 1,8 \cdot 10^{-14}$
Mikro-Deckglas	$< 1,5 \cdot 10^{-14}$
Flint-Glasrohr	$< 2,3 \cdot 10^{-15}$
Geschmolzenes Boraxglas	$< 7,9 \cdot 10^{-15}$
Soda-Glasrohr	$< 3,2 \cdot 10^{-17}$

B_2O_3 -Glas besitzt dieselbe Permeabilität wie SiO_2 -Glas. Durch Zusatz von Basen entstehen die Borax- bzw. Sodagläser, die keine Permeabilität mit der gewählten Meßmethode erkennen lassen.

Während man bei Verwendung von Helium leicht Verunreinigungen von Luft (infolge von Undichtigkeiten u. dgl.) nachweisen kann, ist dies bei Permeabilitätsmessungen für Luft wesentlich schwieriger. Der Verfasser schätzt jedoch die Permeabilität des obigen Quarzrohres für Luft auf weniger als $4,0 \cdot 10^{-14}$.

„Wenn man ein Material mit weit abgestufter Porosität wie Graphit oder unglasierte Irdenware an die Stelle der hier diskutierten Materialien setzt, so wird das Verhältnis der Permeabilitäten für Helium und Luft umgekehrt proportional sein den Quadratwurzeln aus ihren Dichten, d. h. ca. 2,7: 1.“

Wenn sich die Porengröße aber verkleinert und sich molekularen Dimensionen nähert, so nimmt dieses Verhältnis sehr große Werte an, wie im Falle des Quarzrohres. Materialien wie Zelluloid, Cellophan oder Gelatine (vgl. den nächsten Abschnitt) nehmen eine Zwischenstellung zwischen diesen beiden Extremen ein. Es kann sein, daß in diesen Materialien Kanäle von sehr verschiedener Größe vorhanden sind, die einen lassen Luft durch, andere nur Helium.“

Interessant sind auch die Messungen an künstlichen Kanälen oder Rissen, die der Verfasser — in Anlehnung an die Versuche von Christiansen, die in der vorhergehenden Mitteilung XIX/7 von uns beschrieben wurden — ausführt:

Interferometerrohre aus Glas (Durchmesser 10 mm, Wanddicke 1 mm) werden an ihren offenen Endflächen durch lose aufgelegte besonders genau gearbeitete Glasplatten so dicht verschlossen, daß „optischer Kontakt“ eintritt, d. h. der Kontakt ist so eng, daß die Reflexion an der Grenzfläche nur sehr klein ist, wenn sie überhaupt noch vorhanden ist. Erwärmt man die Teile nun so hoch, daß der optische Kontakt nicht verloren

geht, so „kleben“ sie so dicht zusammen, daß kein Helium durch die Grenzfläche hindurchtreten kann. Der Kontakt ist einer Verbindung aus geschmolzenem Glas äquivalent. Werden die im optischen Kontakt befindlichen Teile aber nicht erhitzt, so ist die Kontaktfläche undicht gegen Helium und sogar gegen Luft.

Wird das Rohr im Innern evakuiert und befindet sich außen Helium von 1 Atm., so beträgt die Permeabilität der Kontaktfläche

für Helium: $9,5 \cdot 10^{-5}$ ccm pro Tag,
für Luft: $1,4 \cdot 10^{-5}$ ccm pro Tag.

Wenn man eine gleichmäßige Porosität auf der Kontaktfläche annehmen darf, so würde dem optischen Kontakt eine Kapillarweite von nicht mehr als etwa $0,002 \lambda$ oder 10^{-7} cm entsprechen und wahrscheinlich noch weniger [vgl. Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **156**, 326 (1936), „A Study of Glass Surfaces in Optical Contact“].

Diese Weite ist ziemlich groß verglichen mit dem Raumgitter von Kristallen oder den vermuteten Kanälen im geschmolzenen Quarz. Sie ist jedoch klein genug, um den Quotienten der Permeabilitäten für Helium und Luft auf 6,8 zu vergrößern. Bei Christiansen betrug die Kapillarweite 0,25 bis 0,12 λ , und der obige Quotient entsprach der Quadratwurzel aus den reziproken Dichten (H_2 , O_2 , CO_2).

Alty³⁸⁾ vermutet, daß die Permeabilität des Quarzglases für inerte Gase auf ein Hindurchkriechen adsorbierter Atome durch enge Risse zurückzuführen ist, wobei die Atome direkt aus dem Gasraum in die Risse eintreten, ohne vorher an der Quarzoberfläche adsorbiert gewesen zu sein.

7. Organische Festkörper. a) Von Lord Rayleigh (loc. cit.) wurde auch die Permeabilität verschiedener organischer Festkörper für Helium und Luft bei Zimmertemperatur gemessen. Die Umrechnung liefert folgende Permeationskoeffizienten.

Tabelle XXXIII.

	Permeationskoeffizient für	
	Helium (δ^*d)	Luft (δ^*d)
Cellophan	$1,74 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-12}$
Gelatine	$1,06 \cdot 10^{-9}$	$5,8 \cdot 10^{-12}$
Zelluloid	$4,63 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Gummi (India-rubber).	$9,05 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
(Quarzglas-Rohr . . .	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$< 3,4 \cdot 10^{-14}$)

³⁸⁾ T. Alty, Philos. Mag. **15**, 1035 (1933). Chem. Zbl. **1933**, II, 352. „Die Diffusion von einatomigen Gasen durch Quarzglas.“

b) Krogh und Lange³⁹⁾ messen die Permeabilität von Zelluloidrohren für Luft, Wasserstoff und Kohlensäure.

Tabelle XXXIV.

Wanddicke $d = 0,2$ cm. Spezifisches Gewicht des Zelluloids = 1,35. (Deutsche Zelluloid-Fabrik, Eilenburg/Sa.) Verteilungskoeffizient der Kohlensäure: $\tau = 2,5$.

	(δ^*d)	$(\delta^*d)_i$
Luft	$5,55 \cdot 10^{-9}$	—
Wasserstoff	$69,5 \cdot 10^{-9}$	—
Kohlensäure	$41,6 \cdot 10^{-9}$	$16,6 \cdot 10^{-9}$

Die Übereinstimmung mit den Angaben Rayleigh's ist bemerkenswert.

8. Mineralien (Zimmertemperatur). a) Bei seinen Arbeiten über den Heliumverlust radioaktiver Mineralien untersuchte Urry⁴⁰⁾ die Permeabilität eines einzelnen fehlerlosen Quarzkristalls, einer Quarzmasse aus feinen Kristallen und eines gekörnten Basalts für Helium. Beim Basalt erwies sich der Permeationskoeffizient in einem Druckbereich von 1,16 bis 185 g/qcm als druckunabhängig.

Der Durchtritt erfolgte gegen das Vakuum.

Umrechnungsgleichung:

$$(\delta^*d) = \frac{n \cdot d_u^3}{6} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}},$$

worin $n \cdot d_u^3$ eine von Urry benutzte und für Molekularströmung charakteristische Strukturkonstante darstellt.

Tabelle XXXV.

Mineral	Gas	Permeationskoeffizient (δ^*d)
Quarzkristall	He	0,00
Quarzmasse	He	$21,8 \cdot 10^{-8}$
Basalt	He	2,1

Aus diesen und anderen Messungen kommt Urry zu dem Schluß, daß im Kristallgitter eingebaute radioaktive Atome ihr produziertes He wesentlich langsamer abgeben als diejenigen Mineralien, die die radioaktiven Atome an der inneren Oberfläche ihrer Kapillaren anreichern. Zu Altersbestimmungen sind diese deshalb mit

³⁹⁾ A. Krogh und E. Lange, Biochem. Z. **221**, 489 (1930). „Über die Anwendung von Zelluloid, besonders Zelluloidröhrchen im Laboratorium.“

⁴⁰⁾ W. D. Urry, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3242 (1933). „The Diffusion of He through Crystalline Substances and the Molekular Flow through Rock Masses.“

großer Kritik zu benutzen. Der fehlerlose Quarzkristall zeigte selbst in einem 26 Tage-Versuch keine Permeabilität für Helium. Granite haben eine ähnliche Struktur wie die Quarzmasse. Das aus ihrem He-Gehalt berechnete Alter liefert einen Wert, der klein ist verglichen mit dem des geologischen Horizontes, in dem sie gefunden wurden.

b) Rayleigh (loc. cit.) gibt folgende Permeationskoeffizienten an:

Tabelle XXXVI.

Mineral	Permeationskoeffizient (δ^*d)
Quarz, senkrecht zur opt. Achse	$< 1,5 \cdot 10^{-14}$
Glimmer	$< 1,7 \cdot 10^{-15}$
Kalzit (Spaltebene)	$< 1,3 \cdot 10^{-14}$
Steinsalz	$< 5,7 \cdot 10^{-12}$
Beryll (Aquamarin), senkr. z. Achse	$< 3,1 \cdot 10^{-14}$
Beryll (Aquamarin), parall. z. Achse	$< 4,3 \cdot 10^{-13}$
Selenit (Spaltebene)	$< 1,8 \cdot 10^{-15}$
Fluorit	$< 5,1 \cdot 10^{-14}$

In keinem Fall wurde irgend ein Durchtritt des Heliums nachgewiesen, was mit den Ergebnissen Urry's übereinstimmt.

Auch der Beryll, der auf Grund der Röntgenanalyse parallel zur Achse „Kanäle“ von ca. $0,26 \cdot 10^{-7}$ cm Durchmesser aufweisen soll, zeigt keine Permeabilität, die mit der von Rayleigh benutzten Analysenmethode nachweisbar gewesen wäre.

c) Welss und Stevens⁴¹⁾ bestimmten die Permeabilität des Kolms (ein dem Kohleschiefer ähnliches schwedisches Mineral) und des Kaolins (ball clay) für verschiedene Gase.

Umrechnung:

$$(\delta^*d) = \frac{k}{\sqrt{M} 3600} \text{ bzw. } \frac{k'}{60} \text{ (für Kaolin).}$$

k und k' sind die Permeabilitätskonstanten der Verfasser.

Tabelle XXXVII.

		Permeationskoeffizient (δ^*d)
Kolm	Wasserstoff	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Luft	0,165
Kaolin	Wasserstoff	$12,0 \cdot 10^{-2}$
	Helium	8,3
	Stickstoff	3,4
	Sauerstoff	3,1
	Kohlensäure	2,1

⁴¹⁾ R. C. Wells und Stevens, J. Washington Acad. Sci. **21**, 409 (1931). „Further Studies of Kolm.“ J. Washington Acad. Sci. **19**, 321 (1929). „Origin of Helium—rich natural Gas.“

d) Hüfner⁴²⁾ untersuchte die Permeabilität des Hydrophans (zeolithähnliches SiO_2 -Hydrogel mit 1–20 Proz. H_2O , spezifisches Gewicht bei 8° 2,158 g) für Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure.

Die Apparatur lehnt sich eng an das Diffu-

siometer Bunsen's an (loc. cit.). Die Oberfläche betrug $F = 1,056$ qcm. Die Wanddicke betrug $d = 0,04$ cm. $p_e =$ Atmosphärendruck, $p_a = 0,0449$ m Hg.

$$\text{Umrechnung: } (\delta^*d) = \frac{v(P-p)d}{ptF}$$

Tabelle XXXVIII.

Gas	Temperatur $t^\circ \text{C}$	Verteilungs- koeffizient	Permeationskoeffizienten (δ^*d)	$(\delta^*d)_i$
Wasserstoff	23,1	0,0406	$5,75 \cdot 10^{-2}$	$141,3 \cdot 10^{-2}$
Sauerstoff	21,6	0,860	1,40	1,63
Sauerstoff	8,7	0,823	0,059	0,072
Luft	21,0	0,823	1,24	1,5
Luft	8,7	0,787	0,065	0,082
Kohlensäure	21,4	0,33	1,31	0,18
Stickstoff	8,6	—	0,065	—

Königsberger⁴³⁾ gibt einen kurzen Überblick über die Erscheinungen, die auf die Anwesenheit von Poren in einem Kristallgitter zurückzuführen sind.

1. „Die Dichteunterschiede kristallisierter Substanzen einfacher Zusammensetzung (Quarz, Diamant, Fluorit) betragen auch für reinstes Material mindestens einige Einheiten in der vierten Dezimale. Oft liegen die Differenzen in der dritten Dezimale. Wägungsfehler, Wasserabsorption und Temperaturschwankungen können hierfür nicht verantwortlich gemacht werden. Auch die mikroskopisch sichtbaren Flüssigkeitseinschlüsse können diese Unterschiede in vielen Fällen nicht erklären. Nur bei sehr trüben Kristallen ist die Größenordnung der aus Zahl und Volumen der Einschlüsse (deren Dichte = 0,8 gesetzt wird) geschätzten Dichteverminderung (von etwa 10^{-3} bis 10^{-2}) der beobachteten Verminderung nahezu gleich. Die submikroskopisch verursachte Dichteänderung ist stets von geringerer Größenordnung (10^{-4} bis 10^{-3}). Ob diese submikroskopischen Räume leer oder mit einer flüssigen bzw. festen Fremdschubstanz gefüllt, geordnet oder ungeordnet eingelagert sind, weiß man nicht.

2. Aus Untersuchungen v. Hevesy's schließt Smekal⁴⁴⁾, daß die elektrolytische Stromleitung in Kristallen am besten durch die Annahme innerer Oberflächen zu erklären ist. „Solche inneren Oberflächen bedingen einen inneren Hohlraum, wenn auch nur vielleicht von der Höhe des Durchmessers eines Atoms bzw. eines oder weniger Moleküle.“

⁴²⁾ G. Hüfner, Ann. d. Phys. u. Chem. **252**, 255 (1882). „Einige Versuche über die Diffusion von Gasen durch Hydrophan.“

⁴³⁾ J. Königsberger, Physik. Z. **27**, 215 (1926). „Über Kristallgitterporen.“

⁴⁴⁾ A. Smekal, Physik. Z. **26**, 707 (1925); G. v. Hevesy, Z. physik. Chem. **101**, 337 (1922); Z. Physik **10**, 80 (1922).

Folgende Beobachtungen sprechen für die regelmäßige Begrenzung und Anordnung der Hohlräume bzw. der Fremdschubstanz in einem einheitlichen Kristallstück:

a) Die Leitfähigkeitsunterschiede parallel und senkrecht zur Achse des Quarzes führt Curie⁴⁵⁾ auf leitende Räume zurück, die sich als flüssigkeitserfüllte Kanäle parallel der Längsachse erstrecken. Sie reihen sich nicht kontinuierlich aneinander. Beim Erhitzen auf 250° springen die Einschlüsse, so daß sich die eingeschlossene Lösung auf flächenförmigen Rissen ausbreitet, die parallel der Achse erheblich länger sind als senkrecht dazu. Offenbar handelt es sich hier um mikroskopische Hohlräume und nicht um die im reinen Quarz anzunehmenden submikroskopischen Poren.

b) Der Einfluß der Lösungsgenossen auf den Kristallhabitus zeigt, „daß viele Beimengungen auf die äußere Begrenzung des Raumgitters nach verschiedenen Richtungen einen bestimmten Einfluß haben und demgemäß regelmäßig im Raumgitter angeordnet sein dürften“.

„Jeder Einschluß — auch der submikroskopische — bedingt aber, weil er sich nie nach allen Richtungen genau in das Raumgitter einfügen kann, und die Kompressibilität der festen Materie doch nur gering ist, kleine Ausweitungen, also Hohlräume im umschließenden Raumgitter.“

„Lokale Auflockerungen, und was dasselbe ist, freie Oberflächen dürften auch in einem chemisch einheitlichen Kristall zustande kommen, wenn der Kristall nicht ganz regelmäßig gebaut ist.“

(Ein zweiter Teil und die Zusammenfassung folgen.)

⁴⁵⁾ J. Curie, Ann. chim. phys. (6) **17**, 385 (1889); **18**, 203 (1889).

Größere Leistungen der Membranfilter durch poröse Filterplatten.

Von F. Sartorius (Göttingen).

(Eingegangen am 12. Januar 1938.)

Bei den heute in fast allen Laboratorien der Wissenschaft und Industrie gebrauchten Trichterapparaten zur Feinfiltration mit den bekannten Membranfiltern nach Prof. Zsigmondy¹⁾ werden als Unterlage groblöcherige Porzellansiebe verwendet. Um die nicht durchlöcherzte Fläche der Porzellansiebe weitgehendst zur Filtration auszunützen und das Membranfilter beim Saugen oder Drücken durch die verhältnismäßig großen Löcher zu schonen, legt man zwischen

Porzellansiebplatte und Membranfilter ein einfaches Papierfilter. Versuche mit porösen Filterunterlagen aus Stein, Glas und anderen keramischen Produkten haben gezeigt, daß bei Verwendung dieser Unterlagen die Filtrationsgeschwindigkeiten der Membranfilter wesentlich erhöht werden und die sonst übliche Papierzwischenlage fortfallen kann. Einige Zahlen über die verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Unterlage	Membranfilter			
	grob Sek.	mittel Sek.	fein Sek.	feinst Sek.
Porzellansiebplatte, 0,5 mm Löcherdurchmesser mit Papierfilter	2	10	40	120
Poröse Filterplatte aus Stein 45—60 μ Porenweite, 7 mm Stärke	1	6	30	85
Poröse Filterplatte aus Stein 25—35 μ Porenweite, 7 mm Stärke	2	9	35	100
Poröse Filterplatte aus Jenaer Glas ca. 100 μ Porenweite, 7 mm Stärke	1	6	30	85
Poröse Filterplatte aus Porzellan ca. 40 μ Porenweite, 7 mm Stärke	1	7	33	105

Die vorstehenden „Durchlaufszahlen in Sekunden“ bezeichnen die Zeit, in der 100 ccm destilliertes Wasser bei Zimmertemperatur durch 100 qcm Filterfläche unter einem Überdruck von 1 Atm. durchlaufen. Aus der Tabelle I ersieht man, daß bei Verwendung einer porösen Filterplatte aus Stein von 45—60 μ Porenweite und einer groben Jenaer Glasfilterplatte, sich bei den Membranfiltern grob—mittel die Filtrationsgeschwindigkeit gegenüber der Porzellan-Siebplatte fast verdoppelt, dagegen bei fein und feinst nur um 30—50 Proz. erhöht. Bei der dichteren Platte aus Stein von 25—35 μ Porenweite ändert

sich die Filtrationsgeschwindigkeit bei mittel und fein fast gar nicht gegen die Porzellansiebplatte, dagegen wird sie bei den feineren Filtern größer. Am günstigsten sind also die grobe Steinfilterplatte und die Glasfilterplatte.

Die heute leicht erhältlichen porösen Platten sind für alle qualitativen Untersuchungen sehr geeignet, für präparative Zwecke wird man in manchen Fällen die Glasfilterplatte wegen ihrer Sauberkeit der Steinfilterplatte vorziehen, für quantitative Untersuchungen wird man die poröse Platte nur unter besonderen Bedingungen benutzen können, da ein Teil des Filtergutes in der porösen Platte hängen bleiben kann, während die Porzellansiebplatte diesen Mangel nicht aufweist.

¹⁾ Hersteller: Membranfilter-Gesellschaft m. b. H., Göttingen.

Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, III.

Die Viskosität der Lösungen von Seifengemischen in Gegenwart von Kresolen (o, m, p).

Von E. Angelescu und V. Ciortan.¹⁾

(Aus der Universität Bukarest.)

(Eingegangen am 12. November 1937.)

M. H. Fischer, Laughlin und Hooker²⁾ und Prosch³⁾ haben bei der Untersuchung der Gelatinierung von Seifengemischen gefunden, daß der Charakter des Gelatinierungsprozesses vor allem durch die Komponente bestimmt wird, die die geringste Gelatinierungskraft besitzt. In Übereinstimmung mit diesem Befund haben E. Angelescu und D. M. Popescu⁴⁾ gezeigt, daß die Gelatinierungstemperatur des Natriumstearates durch die Gegenwart von Natriumpalmitat gesenkt wird.

Andererseits geht aus den Versuchen von Kurzmann⁵⁾ und Hirose⁶⁾ über die Viskosität von Seifengemischen hervor, daß die Komponente der geringsten Viskosität dem System ihren Charakter aufdrückt, vor allem bei niedrigen Temperaturen. Nun sind der Gelatinierungsprozeß und die Viskosität Funktionen der Löslichkeit und des Solvatationsgrades (Hydratation) der Seifen. Daraus folgt, daß das Palmitat durch Herabsetzung der Viskosität und der Gelatinierungstemperatur des Stearates dessen Löslichkeit erhöht, indem es die Kolloidteilchen dispergiert und wahrscheinlich gleichzeitig deren Solvation verändert.

Wenn die Hypothese über die Veränderlichkeit der Viskosität von Seifenlösungen in Gegenwart von Kresol, die schon von uns⁷⁾ ausgesprochen wurde und nach welcher die Viskositätsänderung die Anwesenheit kolloider Teilchen mit der Fähigkeit zu starker Solvation anzeigen würde, richtig ist, so würde sich dieser Einfluß des Palmitates auf die Viskositätskurven des Stearates in Gegenwart von Kresol dadurch äußern, daß es das Maximum in dem Maße vermindert, wie sich der Palmitatanteil in dem Gemisch vermehrt.

Diese Folgerung ist in der Tat durch die Bestimmung bestätigt worden, die der eine von uns⁸⁾ an einer 0,2 n Lösung eines Seifengemisches ausgeführt hat, das aus Na-Stearat und -Palmitat zu verschiedenen Anteilen bestand und dem Orthokresol zugefügt worden war. In Fig. 1 haben wir die Viskositätskurven einer solchen Lösung bei 50° wiedergegeben.

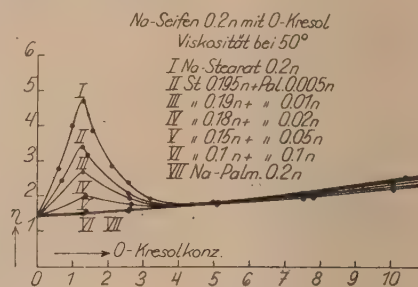


Fig. 1

Die Prüfung der Kurven von Fig. 1 zeigt, daß selbst ein Palmitatanteil von 2,5 Proz. das Viskositätsmaximum merklich vermindert. Sobald der Palmitatanteil 25 Proz. überschreitet, ist das Viskositätsmaximum als Funktion der Kresolkonzentration verschwunden, es bleibt nur eine lineare Veränderlichkeit.

Beträgt der Palmitatanteil 50 Proz., so besteht kein Unterschied mehr zwischen der Viskosität der Mischung und der des reinen Palmitates. Daraus folgt, daß von einer gewissen Konzentration an das Palmitat die Anwesenheit des Stearats vollständig verdeckt.

Wir haben auch gezeigt, daß für schwache Kresolkonzentrationen, man beachte das Maximum, die Viskosität eine beträchtliche Abweichung von der additiven Regel aufweist, während in Gegenwart eines großen Kresolanteils (von 5 Proz. ab) die Viskosität der Mischung nach der additiven Regel berechnet werden kann. Diese Befunde können damit erklärt werden, daß sich der Einfluß des Palmitates nur auf die stark solvatisierten Kolloidteilchen beschränkt, und sobald diese Teilchen infolge der dispergierenden

¹⁾ Übersetzt von K. Popp (Dresden).

²⁾ M. H. Fischer, Laughlin und Hooker, Kolloid-Beih. 15, 1 (1922).

³⁾ Prosch, Z. dtsh. Öl- u. Fettind. 42, 410 (1922).

⁴⁾ E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. 66, 175 (1934).

⁵⁾ Kurzmann, Kolloid-Beih. 5, 427 (1914).

⁶⁾ Hirose, J. Soc. chem. Ind. Jap., Suppl.-Bd. 30, 184 B (1927), nach Lederer, Kolloidchemie der Seifen (1932), 148.

⁷⁾ E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. 51, 247 u. 336 (1930).

⁸⁾ E. Angelescu, Trabajos del IX Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada, Tomo II (1934).

Wirkung des Kresols verschwunden sind, beeinflussen sich Palmitat und Stearat nicht mehr, sie geben, unabhängig voneinander, der Lösung ihre eigene Viskosität, die folglich additiv berechnet werden kann. So führt diese Erklärung unmittelbar zu der Hypothese, daß von einer bestimmten Kresolkonzentration an sich sowohl Stearat als Palmitat im Zustand molekularer Lösung befinden. Diese Hypothese steht im Einklang mit den Ergebnissen, die bereits früher mit dem Sy-

stem Seife—Orthokresol—Wasser erhalten wurden.

Wir haben es für notwendig gehalten, die Versuche über die Viskosität von Seifengemischen zu vervollständigen, indem wir auch die Wirkung der anderen Isomeren des Kresols untersuchten.

In den Tabellen I—VII sind die Ergebnisse für das Metakresol und in den Tabellen VIII bis XIV die für das Parakresol für Seifenlösungen 0,2 n verzeichnet.

Meta-Kresol.

Tabelle I.

Na-Stearat 0,2 n. Stearat 100 Proz.;
Palmitat 0 Proz.

Nr.	M-Kresolkonz. Proz.	η	
		60°	50°
1	—	1,458	1,527
2	0,853	2,718	5,933
3	1,299	3,538	9,698
4	1,710	3,829	10,308
5	1,905	3,710	9,635
6	2,491	3,130	6,048
7	4,806	2,380	2,972
8	5,113	2,450	2,998
9	7,321	2,799	3,401
10	9,288	3,188	3,877

Tabelle II.

Na-Stearat 0,195 n + Na-Palmitat 0,005 n.
Stearat 97,5 Proz.; Palmitat 2,5 Proz.

Nr.	M-Kresolkonz. Proz.	η	
		60°	50°
1	—	1,450	1,474
2	1,295	2,442	4,617
3	1,627	2,492	4,703
4	2,628	2,212	3,124
5	5,128	2,079	2,378
6	7,791	2,511	2,815
7	10,145	2,882	3,359

Tabelle III.

Na-Stearat 0,19 n + Na-Palmitat 0,01 n.
Stearat 95 Proz.; Palmitat 5 Proz.

1	—	1,450	1,472
2	1,306	2,121	3,556
3	1,415	2,185	3,581
4	2,822	2,013	2,647
5	5,180	2,015	2,268
6	7,816	2,442	2,815
7	9,920	2,837	3,303

Tabelle IV.

Na-Stearat 0,18 n + Na-Palmitat 0,02 n.
Stearat 90 Proz.; Palmitat 10 Proz.

1	—	1,448	1,474
2	1,373	1,807	2,450
3	1,490	1,856	2,591
4	2,584	1,837	2,256
5	5,153	1,960	2,165
6	7,869	2,414	2,806
7	10,309	2,825	3,290

Tabelle V.

Na-Stearat 0,15 n + Na-Palmitat 0,05 n.
Stearat 75 Proz.; Palmitat 25 Proz.

1	—	1,452	1,469
2	1,385	1,533	1,607
3	1,501	1,557	1,647
4	2,664	1,629	1,724
5	5,026	1,827	1,945
6	7,944	2,281	2,551
7	9,980	2,600	3,000

Tabelle VI.

Na-Stearat 0,10 n + Na-Palmitat 0,10 n.
Stearat 50 Proz.; Palmitat 50 Proz.

1	—	1,444	1,495
2	1,300	1,500	1,534
3	1,504	1,500	1,546
4	2,797	1,591	1,654
5	5,070	1,765	1,842
6	7,562	2,105	2,315
7	9,866	2,430	2,759

Tabelle VII. Na-Palmitat 0,2 n.
Stearat 0 Proz.; Palmitat 100 Proz.

1	—	1,400	1,434
2	1,436	1,486	1,520
3	2,665	1,569	1,610
4	4,972	1,730	1,808
5	7,789	2,039	2,212
6	10,177	2,345	2,624

Die Fig. 2 und 3 stellen die Viskositätskurven für Metakresol und die Fig. 4 und 5 diejenigen für Parakresol bei 50 und 60° dar.

Um eine Vorstellung von dem Einfluß der gesamten Seifenkonzentration zu haben, haben wir einige Bestimmungen an Lösungen höherer Normalität ausgeführt (0,225 n). In den Tabellen

Para-Kresol.

Tabelle VIII.

Na-Stearat 0,2 n. Stearat 100 Proz.;
Palmitat 0 Proz.

Nr.	P-Kresolkonz. Proz.	60°	η 50°
1	—	1,451	1,527
2	1,222	3,787	12,146
3	1,495	4,759	17,986
4	1,905	5,119	19,459
5	2,332	4,724	14,817
6	2,663	4,380	12,168
7	5,640	2,952	4,145
8	8,312	3,394	4,408
9	11,147	3,640	4,499

Tabelle IX.

Na-Stearat 0,195 n + Na-Palmitat 0,005 n.
Stearat 97,5 Proz.; Palmitat 2,5 Proz.

Nr.	P-Kresolkonz. Proz.	60°	η 50°
1	—	1,452	1,478
2	1,519	3,355	9,735
3	1,790	3,813	11,801
4	2,650	3,484	8,251
5	5,024	2,765	3,945
6	7,807	3,293	4,315
7	10,114	3,634	4,581

Tabelle X.

Na-Stearat 0,19 n + Na-Palmitat 0,01 n.
Stearat 95 Proz.; Palmitat 5 Proz.

Nr.	P-Kresolkonz. Proz.	60°	η 50°
1	—	1,456	1,472
2	1,404	2,611	5,912
3	1,700	2,881	7,048
4	1,858	2,936	7,204
5	2,564	3,023	6,575
6	5,094	2,601	3,603
7	7,903	3,164	4,068
8	9,997	3,523	4,443

Tabelle XI.

Na-Stearat 0,18 n + Na-Palmitat 0,02 n.
Stearat 90 Proz.; Palmitat 10 Proz.

Nr.	P-Kresolkonz. Proz.	60°	η 50°
1	—	1,448	1,474
2	1,347	2,030	3,438
3	1,824	2,321	4,338
4	2,711	2,371	3,947
5	5,238	2,418	3,157
6	7,916	3,051	3,891
7	10,530	3,509	4,370

Tabelle XII.

Na-Stearat 0,15 n + Na-Palmitat 0,05 n.
Stearat 75 Proz.; Palmitat 25 Proz.

Nr.	P-Kresolkonz. Proz.	60°	η 50°
1	—	1,452	1,469
2	1,332	1,561	1,712
3	1,808	1,668	1,911
4	2,642	1,746	2,066
5	5,072	2,045	2,392
6	7,682	2,700	3,333
7	9,894	3,130	3,855

Tabelle XIII.

Na-Stearat 0,1 n + Na-Palmitat 0,1 n.
Stearat 50 Proz.; Palmitat 50 Proz.

Nr.	P-Kresolkonz. Proz.	60°	η 50°
1	—	1,436	1,466
2	1,464	1,513	1,556
3	1,804	1,547	1,616
4	2,530	1,607	1,680
5	5,012	1,845	2,007
6	7,790	2,400	2,813
7	10,063	2,871	3,460

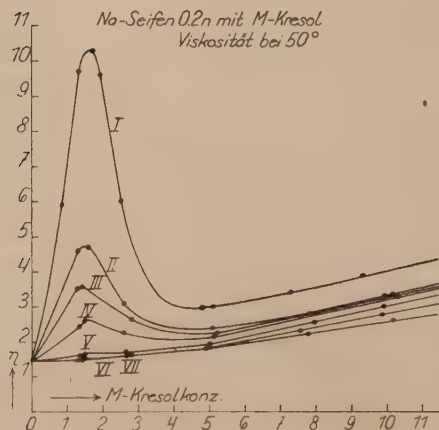


Fig. 2

Tabelle XIV. Na-Palmitat 0,2 n.
Stearat 0 Proz.; Palmitat 100 Proz.

Nr.	P-Kresolkonz. Proz.	60°	η 50°
1	—	1,402	1,436
2	1,405	1,500	1,542
3	2,468	1,577	1,618
4	5,022	1,829	1,933
5	7,765	2,244	2,558
6	10,040	2,662	3,155



Fig. 3

Ortho-Kresol.

Tabelle XV.

Na-Stearat 0,225 n. Stearat 100 Proz.;
Palmitat 0 Proz.

Nr.	O-Kresolkonz. Proz.	60°	η 50°
1	—	1,598	1,603
2	0,642	2,55	4,69
3	1,316	3,62	9,18
4	1,795	3,52	7,92
5	2,727	2,49	3,59
6	3,926	2,06	2,34
7	5,098	2,01	2,11
8	7,668	2,25	2,37
9	9,962	2,55	2,74

Ortho-Kresol.

Tabelle XVI.

Na-Stearat 0,22 n + Na-Palmitat 0,005.
Stearat 97,78 Proz.; Palmitat 2,22 Proz.

Nr.	O-Kresolkonz. Proz.	60°	η 50°
1	—	1,585	1,607
2	1,316	3,291	7,628
3	1,440	3,017	6,516
4	2,616	2,329	3,274
5	5,100	1,948	2,057
6	8,191	2,275	2,429
7	10,211	2,553	2,780

Tabelle XVII.

Na-Stearat 0,215 n + Na-Palmitat 0,01 n.
Stearat 95,56 Proz.; Palmitat 4,44 Proz.

1	—	1,561	1,590
2	1,326	2,619	5,134
3	2,603	2,196	2,980
4	5,208	1,952	2,055
5	7,840	2,222	2,361
6	10,505	2,607	2,848

Tabelle XVIII.

Na-Stearat 0,21 n + Na-Palmitat 0,015 n.
Stearat 93,34 Proz.; Palmitat 6,66 Proz.

1	—	1,547	1,588
2	1,286	2,267	3,788
3	1,323	2,265	3,726
4	2,628	2,019	2,525
5	5,143	1,930	2,028
6	7,957	2,240	2,366
7	10,081	2,521	2,720

Tabelle XIX.

Na-Stearat 0,2 n + Na-Palmitat 0,025 n.
Stearat 88,89 Proz.; Palmitat 11,11 Proz.

1	—	1,517	1,551
2	1,298	1,914	2,616
3	1,343	1,904	2,640
4	2,925	1,871	2,174
5	5,302	1,904	2,000
6	7,709	2,154	2,268
7	10,285	2,486	2,684

Tabelle XX.

Na-Stearat 0,175 n + Na-Palmitat 0,05 n.
Stearat 77,78 Proz.; Palmitat 22,22 Proz.

1	—	1,480	1,500
2	1,278	1,613	1,755
3	1,305	1,642	1,809
4	2,559	1,696	1,795
5	5,023	1,827	1,904
6	9,865	2,347	2,521

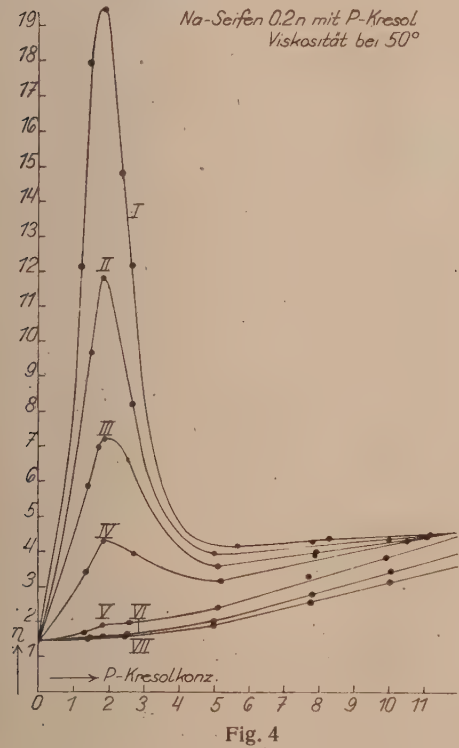


Fig. 4

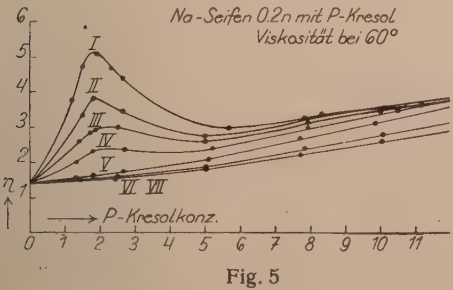


Fig. 5

Ortho-Kresol.

Tabelle XXI.

Na-Stearat 0,15 n + Na-Palmitat 0,075 n.
Stearat 66,67 Proz.; Palmitat 33,33 Proz.

Nr.	O-Kresolkonz. Proz.	60°	50°
1	—	1,478	1,502
2	1,313	1,575	1,647
3	1,456	1,569	1,619
4	2,673	1,660	1,733
5	5,424	1,839	1,904
6	7,438	2,035	2,122
7	9,900	2,303	2,490

Tabelle XXII.

Na-Stearat 0,125 n + Na-Palmitat 0,1 n.
Stearat 55,56 Proz.; Palmitat 44,44 Proz.

1	—	1,474	1,493
2	1,293	1,571	1,612
3	2,721	1,690	1,738
4	5,428	1,853	1,909
5	7,852	2,051	2,158
6	10,391	2,333	2,521

Tabelle XXIII.

Na-Stearat 0,1 n + Na-Palmitat 0,125 n.
Stearat 44,45 Proz.; Palmitat 55,55 Proz.

1	—	1,450	1,474
2	1,302	1,575	1,593
3	1,392	1,577	1,612
4	2,692	1,642	1,685
5	5,444	1,833	1,895
6	7,972	2,045	2,150
7	10,437	2,315	2,466

Tabelle XXIV.

Na-Palmitat 0,225 n. Stearat 0 Proz.;
Palmitat 100 Proz.

1	—	1,464	1,483
2	1,364	1,547	1,596
3	2,585	1,630	1,678
4	4,992	1,780	1,841
5	7,012	1,920	2,005
6	10,182	2,192	2,350

XV—XXIV sind die Ergebnisse für Orthokresol verzeichnet, in den Tabellen XXV—XXVIII die für Metakresol und in den Tabellen XXIX bis XXXI die für Parakresol. In den Fig. 6—7 haben wir die Bestimmungen über Orthokresol bei 50 und 60° dargestellt (Tabellen XV—XXIV).

Man könnte annehmen, daß die Erniedrigung des Viskositätsmaximums für Mischungen von Stearat und Palmitat der tatsächlichen Verminderung der Stearatkonzentration zuzuschreiben sei; denn wir haben gezeigt⁹⁾, daß Konzen-

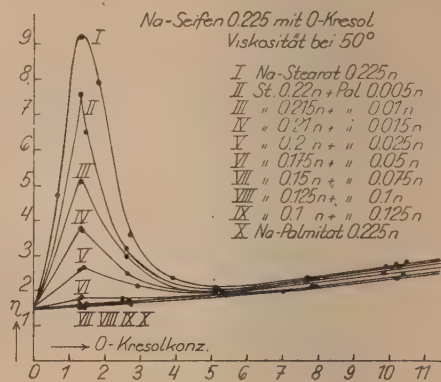


Fig. 6

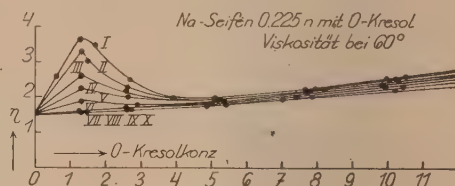


Fig. 7

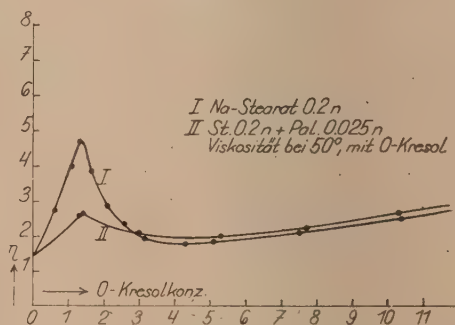


Fig. 8

trationsverminderung des Stearates wirklich eine Senkung des Maximums veranlaßt. Diese Annahme ist jedoch nicht richtig; man kann dagegen einen spezifischen Einfluß des Palmitats nachweisen, indem man die Viskositätskurven zweier Lösungen gleicher Normalität in bezug auf das Stearat (0,2 n) miteinander vergleicht, die eine bei Anwesenheit, die andere bei Abwesenheit von Palmitat. Zu diesem Zweck haben wir in Fig. 8 die Kurve I von Fig. 1 wiederholt, sie bezieht sich auf die Viskosität einer 0,2 n Stearatlösung in Gegenwart von Orthokresol, und die Kurve V von Fig. 6, die die Viskosität einer Lösung von 0,2 mol Stearat und 0,025 mol Palmitat in Gegen-

⁹⁾ E. Angelescu und V. Ciortan, Kolloid-Z. 82, 164 (1938), Fußnote 2.

Meta-Kresol.

Tabelle XXV. Na-Stearat 0,225 n.
Stearat 100 Proz.; Palmitat 0 Proz.

Nr.	M-Kresolkonz. Proz.	60°	η	50°
1	—	1,567	—	—
2	1,226	5,799	21,546	—
3	1,715	6,835	26,294	—
4	2,655	5,353	13,951	—
5	5,045	3,291	4,616	—
6	7,399	3,505	4,474	—
7	9,554	3,845	4,781	—

Tabelle XXVI.

Na-Stearat 0,22 n + Na-Palmitat 0,005 n.
Stearat 97,78 Proz.; Palmitat 2,22 Proz.

1	—	1,585	1,607
2	1,367	3,793	9,831
3	1,655	4,023	10,575
4	2,635	3,456	6,520
5	5,190	2,547	3,157
6	7,812	2,994	3,612
7	10,294	3,379	4,043

Tabelle XXVII.

Na-Stearat 0,21 n + Na-Palmitat 0,015 n.
Stearat 93,34 Proz.; Palmitat 6,66 Proz.

1	—	1,537	1,588
2	1,485	2,750	5,349
3	1,612	3,150	6,600
4	2,669	2,728	4,195
5	5,266	2,402	2,877
6	7,699	2,877	3,443
7	10,110	3,311	3,916

Tabelle XXVIII. Na-Palmitat 0,225 n.
Stearat 0 Proz.; Palmitat 100 Proz.

1	—	1,466	1,499
2	0,914	1,541	1,577
3	1,419	1,583	1,624
4	2,408	1,658	1,708
5	5,017	1,863	1,970
6	7,211	2,152	2,354
7	9,765	2,508	2,837

wart des gleichen Kresols und derselben Temperatur (50°) wiedergibt.

Obgleich die zweite Lösung in bezug auf Seife (0,225 mol) konzentrierter ist, zeigt sie ein viel niedrigeres Viskositätsmaximum als die erste. Die genaue Betrachtung der Fig. 8 führt noch zu einer anderen interessanten Feststellung: im Gebiet des Maximums ist es die konzentrierteste Lösung, die aber Palmitat enthält, die für die Viskosität die niedrigsten Werte ergibt, während es im Gebiet der linearen Veränderlichkeit die verdünnteste Lösung ist, welche den niedrigsten Wert darstellt. Die Erhöhung der Konzentration, die durch Hinzufügen von Palmitat erreicht wurde, macht sich nur im Gebiet der linearen

Para-Kresol.

Tabelle XXIX. Na-Stearat 0,225 n.
Stearat 100 Proz.; Palmitat 0 Proz.

Nr.	P-Kresolkonz. Proz.	60°	η	50°
1	—	1,561	—	—
2	1,283	7,285	36,397	—
3	1,975	10,654	sehr groß	—
4	2,622	9,273	44,956	—
5	4,914	4,619	8,167	—
6	7,442	4,295	6,059	—
7	9,677	4,357	5,698	—

Tabelle XXX.

Na-Stearat 0,22 n + Na-Palmitat 0,005 n.
Stearat 97,78 Proz.; Palmitat 2,22 Proz.

1	—	1,585	1,588
2	1,454	5,851	24,590
3	1,852	7,313	35,474
4	2,568	7,230	28,212
5	5,135	4,166	6,960
6	7,646	4,212	5,867
7	10,393	4,398	5,663

Tabelle XXXI. Na-Palmitat 0,225 n.
Stearat 0 Proz.; Palmitat 100 Proz.

1	—	1,458	1,492
2	1,299	1,549	1,588
3	1,511	1,589	1,633
4	2,510	1,652	1,706
5	4,975	1,888	2,038
6	7,859	2,438	2,841
7	9,632	2,829	3,406

Veränderlichkeit der Viskosität geltend. Dies zeigt, daß im Gebiet der linearen Veränderlichkeit die Viskosität hauptsächlich eine Funktion der Anzahl der vorhandenen Moleküle ist, während im Gebiet des Maximums die Viskosität abhängt von den komplexen, gegen die Versuchsbedingungen sehr empfindlichen Teilchen und vor allem von dem Zusatz von Substanzen, die fähig sind, den Dispersitätsgrad zu verändern. Solange die Stearatlösung Teilchen kolloider Dimension enthält, übt das Palmitat auf die Teilchen eine dispergierende Wirkung aus, die sich durch eine merkliche Senkung der Viskosität ausdrückt. Die Wirkung, welche die Konzentrationserhöhung ausüben müßte, wird durch die dispergierende Wirkung des Palmitates vollständig verdeckt.

Die Umkehrung der Viskositätswerte befestigt also die Hypothese, daß das Auftreten und die Höhe des Maximums von der Anwesenheit kolloider Teilchen abhängig sind und daß das Viskositätsminimum eine maximale Dispergierung dieser Teilchen (selbst bis zur Molekular-dispersion) darstellt.

Einen anderen Beweis für den spezifischen Einfluß des Palmitates auf das Stearat liefern uns die Feststellungen, die man aus den Ergebnissen für die Lösungen ihrer Gemische in Abwesenheit von Kresol ableiten kann. Wir haben

nach der Formel von Einstein-Hatschek die spezifischen Volumen und den Hydratationsgrad $V_s - \frac{V_0}{V_0}$ der Seifengemische berechnet. Die gefundenen Werte bringt Tabelle XXXII.

Tabelle XXXII. Spezifisches Volumen 0,2 n wässriger Na-Seifenlösungen, in binären Mischungen, bei 60° und 50°.

Komposition der Mischung		Spezif. Volumen (V_s) ccm		Spezif. Volumen fest (V_0) ccm		$\frac{V_s - V_0}{V_0} = a$	
Stearat Proz.	Palmitat Proz.	60°	50°	60°	50°	60°	50°
100	—	1,82	1,88	0,962	0,941	0,89	0,997
97,5	2,5	1,64	1,73	0,9643	0,9426	0,70	0,83
95	5	1,64	1,73	0,9666	0,9441	0,696	0,83
90	10	1,64	1,73	0,9711	0,9472	0,686	0,826
75	25	1,64	1,74	0,9858	0,9564	0,665	0,82
50	50	1,64	1,73	1,0075	0,9117	0,627	0,79
—	100	1,63	1,74	1,053	1,0025	0,547	0,73

Der Wert des spezifischen Volumens in Lösung ist der gleiche, wie groß auch der Palmitatanteil in der Mischung ist, und demjenigen des reinen Palmitates gleich. Der Hydratationsgrad vermindert sich in dem Maße, wie der Palmitatanteil in der Mischung wächst.

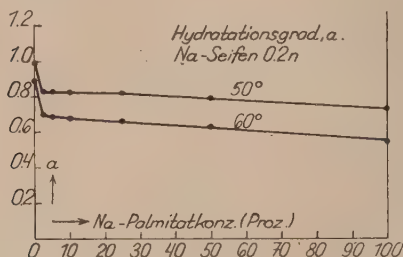


Fig. 9

Die Kurven der Fig. 9 stellen die Veränderlichkeit des Hydratationsgrades als Funktion des Palmitatanteils in der Mischung dar; sie zeigen, daß ein Anteil von 2,5 Proz. Palmitat eine plötzliche Verminderung der Hydratation hervorruft, während ein weiterer Palmitatzusatz eine viel geringere Wirkung ausübt.

Ein kleiner Palmitatzusatz ändert also die lyophilen Eigenschaften des Stearats ungeheuer, während der Zusatz von Stearat zu Palmitat, selbst in großen Mengen, keinen merklichen Einfluß ausübt. Daraus folgt, daß in der Mischung von Stearat und Palmitat der Charakter des Palmitats vorherrscht: in der Tat entsprechen das spezifische Volumen, abgeleitet aus der Viskosität, ebenso wie der Hydratationsgrad der Mischung fast denjenigen des reinen Palmitats.

Die Prüfung der Zahlen und Diagramme der Seifengemische in Gegenwart der drei isomeren Kresole zeigt, daß die Ergebnisse, die mit Meta- und Parakresol erhalten wurden, in voller Übereinstimmung mit denen über Orthokresol stehen: in allen Fällen verursacht das Palmitat eine ausgesprochene Verminderung des Viskositätsmaximums; dieses verschwindet sogar von einer bestimmten Palmitatkonzentration an vollständig. Für Gemische, die reich an Palmitat sind, erhält man für die Viskosität kresolischer Lösungen Werte, die mit denen des reinen Palmitates identisch sind. Also verdeckt das Palmitat, welches Kresol man auch verwendet, von einer bestimmten Konzentration an vollständig die Anwesenheit des Stearates in dem Gemisch.

Was den quantitativen Einfluß der drei isomeren Kresole anlangt, so ist festzustellen, daß die Verminderung des Viskositätsmaximums, die durch das Palmitat hervorgerufen wird, in Anwesenheit von Parakresol viel ausgesprochener ist als von Metakresol und bei diesem viel ausgesprochener als von Orthokresol; folglich ist die Wirkung des Palmitats um so stärker, als die Lyosorption der ursprünglichen Teilchen stärker geworden ist.

Der Einfluß der Temperatur geschieht in gleichem Sinne, d. h. man beobachtet eine um so stärkere Wirkung des Palmitates, je niedriger die Temperatur ist. Also, ein Fallen der Temperatur begünstigt die Lyosorption.

Was den Einfluß der Gesamtkonzentration der Seife anlangt, so ist zu beobachten, daß beim Vergleich der Zahlen, die den Lösungen 0,2 und 0,225 n entsprechen, die Wirkung des Palmitats mit der Gesamtseifenkonzentration wächst. Nun

begünstigt die Erhöhung der Gesamtseifenkonzentration die Bildung großer Teilchen im System, auf diese übt das Palmitat seinen dispergierenden Einfluß aus.

Alle diese Feststellungen führen zu dem allgemeinen Schluß: Alle Umstände, welche die Bildung kolloider Teilchen begünstigen (Temperaturabfall, Konzentrationserhöhung) oder deren Lyosorption vermehren (Temperaturabfall, Isomerie des Kresols) verursachen eine stärkere Wirkung des Palmitats auf das Viskositätsmaximum.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wurde die Veränderlichkeit der Viskosität in Gemischen von Natriumstearat und -palmitat in Gegenwart von Kresol untersucht. Die Experimentalbedingungen wurden variiert (Veränderung der Seifenteilkonzentrationen, verschiedene Gesamtkonzentrationen, verschiedene Temperaturen und Gegenwart eines der drei isomeren Kresole). Aus den erhaltenen Ergebnissen kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Das qualitative Verhalten von Gemischen von Natriumpalmitat und -stearat in Gegenwart von Kresol ist demjenigen reiner Seifen analog; denn man erhält für die stärker konzentrierten Lösungen oder bei genügend niedrigen Temperaturen Viskositätskurven, die sich in zwei bestimmte Teile gliedern: der eine zeigt ein ausgesprochenes Maximum, der andere eine lineare Veränderlichkeit der Viskosität.

2. Vom quantitativen Gesichtspunkte aus beobachtet man wichtige Unterschiede zwischen dem Verhalten der Mischungen und dem der reinen Seifen. Die Anwesenheit von Palmitat in dem Gemisch verursacht eine Verminderung des Viskositätsmaximums, das sogar von einer bestimmten Palmitatkonzentration an vollständig verschwinden kann. Der herabdrückende Einfluß des Palmitates auf das Viskositätsmaximum ist um so größer, je stärker die Gesamtseifenkonzentration

ist, je niedriger die Temperatur ist und als Funktion der Isomerie der Kresole je nach der Reihe ortho < meta < para. Daraus kann man schließen, daß alle Ursachen, welche die Bildung von Teilchen kolloider Dimension begünstigen oder welche deren Solvationsgrad erhöhen, auch die Wirkung des Palmitates verstärken.

3. Der Einfluß des Palmitats ist besonders im Gebiet des Maximums merkbar, was die Gegenwart komplexer Teilchen, die für die dispergierende Wirkung des Palmitates sehr empfindlich sind, in diesem Gebiet anzeigt. Im Gebiet der linearen Veränderlichkeit ist es die Gesamtseifenkonzentration, welche die Hauptrolle spielt, was sich darin zeigt, daß in diesem Gebiet die Viskosität vor allem eine Funktion der Anzahl der Seifenmoleküle ist.

4. Das Verhalten der Gemische von Stearat und Palmitat in Abwesenheit von Kresol liefert ein Argument zugunsten der Hypothese, daß das Palmitat auf die Seifenmischung einen dispergierenden Einfluß ausübt, indem es gleichzeitig die Lyosorption der Teilchen verändert. In der Tat sind das spezifische Volumen, abhängig von der Viskosität, ebenso der Hydrationsgrad des Gemisches fast denen des reinen Palmitates gleich; daraus folgt, daß in den Gemischen der kolloide Charakter des Palmitates vorherrscht.

5. Die gleichen Angaben lassen sich über die kolloiden kresolischen Lösungen der Gemische von Palmitat und Stearat machen: Wenn der Palmitatanteil eine gewisse Grenze überschreitet, besteht kein Unterschied mehr zwischen der Viskosität der Mischung und der des reinen Palmitats. Dies bedeutet, daß das Palmitat die Anwesenheit von Stearat im Gemisch vollständig verdecken kann.

Alle diese Angaben bestätigen die schon in den früheren Arbeiten entwickelten Hypothesen, welche die Aufgabe haben, die Veränderlichkeit der Viskosität von Seifenlösungen in Gegenwart von Kresol zu erklären.

Die osmotische Theorie der Alterung von Metallhydroxydgelen am Beispiel des röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxyds. Die Hemmung der Alterung durch Verhinderung der Wasserabgabe und Erhaltung des Gelturgors.

Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde, XL.¹⁾

Von Alfons Krause und E. Borzeszkowski.

(Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Posen, Polen.)

(Eingegangen am 1. Februar 1938.)

Um den Alterungsprozeß des röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxydgels (Orthoferrihydroxyds) zu erklären, muß man verschiedene Gesichtspunkte heranziehen, da das hydrophile Gel ein kompliziertes Gebilde vorstellt, dessen Veränderungen mannigfacher Natur sind. Sie verlaufen in der Regel auf der Linie eines — wenn auch nicht immer stetigen — Energieabfalls und enden meist mit der Bildung eines hydrophoben kristallinen Hydroxyds, Hydrats oder auch Oxyds. Unter den verschiedenen Deutungsmöglichkeiten des Alterungsprozesses verdient die kürzlich diskutierte „osmotische Theorie der Alterung“ eine gewisse Beachtung²⁾.

Das schwammige, dunkelbraune und röntgenographisch amorphe Hydrogel des Orthoferrihydroxyds enthält im frischen Zustand neben dem chemisch gebundenen Wasser [in Form von OH-Gruppen sowie H₂O-Molekülen]³⁾ und anderen Formen der Wasserbindung auch osmotisch gebundenes Wasser⁴⁾. Dieser „Wassertypus“ ist nicht ortsfest, sondern frei beweglich; er umspült offenbar die Orthohydroxydmoleküle und übt dabei gewissermaßen eine Schutzwirkung aus. Solange nämlich das osmotische Wasser im Gel bleibt, ist keine Gefahr einer Alterung vorhanden. Dringt aber das osmotische Gelwasser nach außen, so wird der Turgor des Gels immer kleiner, dann kommt auch die Reihe an das chemisch gebundene Wasser. Die Orthohydroxydmoleküle, vor allem ihre OH-Gruppen werden jetzt zu weiteren Veränderungen freigelegt, so daß Polymerisation, Verolung, Dehydratation sowie überhaupt chemische Veränderungen im Rahmen der Alterung beginnen können, womit Teilchenvergrößerung, Kristallisation und Verlust der Hydrophilie einhergehen. Normalerweise leidet das unter Wasser aufbewahrte Gel unter ständigem Wasserverlust, da das osmotische Gelwasser höheren Druck hat.

So kommt es also, daß das frische Orthohydroxyd im wässrigen Medium den als Alterung bezeichneten, spontanen Veränderungen ausgesetzt ist.

Will man aber die Alterung verhindern, so muß man dafür Sorge tragen, daß der Gelturgor erhalten bleibt. Damit das geschieht, ist es notwendig, daß das osmotische Gelwasser im Gel zurückgehalten wird. Wie in einer unlängst veröffentlichten Abhandlung mitgeteilt wurde⁵⁾, hängt dieser Umstand von der Konzentration der Außenlösung bzw. von ihrem osmotischen Druck ab. Ist die Außenlösung hypotonisch, so altert das Gel. Erst wenn dieselbe eine genügend große Konzentration erreicht hat, d. h. isotonisch ist, findet keine Alterung mehr statt. Die Wirkungsweise der isoosmotischen Außenlösung beruht darauf, daß ihre Moleküle und Ionen in das Gel hineindringen und den Dampfdruck des osmotisch gebundenen Gelwassers soweit erniedrigen, daß derselbe dem Dampfdruck der Außenlösung etwa gleichkommt. Die Hemmung der Alterung des röntgenographisch amorphen Orthoferrihydroxydgels kann also durch Erniedrigung des Dampfdruckes des osmotisch gebundenen Gelwassers bewirkt werden⁶⁾. Da letzteres in diesem Zustand kein Interesse hat, nach außen zu dringen, bleibt solchenfalls auch der Gelturgor erhalten.

Unsere bisherigen osmotischen Versuche gründeten sich auf folgenden Voraussetzungen: Das Orthohydroxydgel altert in 1 n NaOH schnell durch Gelbwerden (Goethitbildung), da die betreffende Natronlauge hypotonisch in bezug auf das osmotisch gebundene Gelwasser ist. Fügt man aber zu der 1 n NaOH Salze in genügender Menge hinzu oder vergrößert entsprechend die Konzentration der NaOH, so wird die Alterung verhindert. Die erforderliche Konzentration einer solchen isotonischen Außenlösung beläuft sich auf 4–5 molar. Die Größe des osmotischen Druckes des osmotischen Gelwassers wurde in diesem Zusammenhang auf mindestens 100 Atmo-

¹⁾ XXXIX. Mitt. vgl. A. Krause und E. Tundak, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

²⁾ A. Krause und K. Dobrzyńska, Kolloid-Z. 81, 45 (1937).

³⁾ A. Krause, St. Gawrych und L. Mizgajski, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 393 (1937).

⁴⁾ G. F. Hüttig, Kolloid-Z. 58, 44 (1932).

⁵⁾ A. Krause und K. Dobrzyńska, loc. cit.

⁶⁾ Vgl. auch A. Krause und B. Niklewskijun., Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 423 (1938).

sphären geschätzt. Diese Versuchsführung, welche die Goethitalterung des amorphen Orthoferrihydroxyds betrifft, bedarf des alkalischen Alterungsmediums. In der vorliegenden Mitteilung wurde eine Vervollständigung des bisherigen Materials angestrebt; insbesondere lag es uns daran zu zeigen, daß die Alterung auch im neutralen Milieu den osmotischen Gesetzen gehorcht.

Unter Wasser aufbewahrt, geht das amorphe Orthohydroxyd in das rhomboedrisch-hexagonale

α -Fe₂O₃ über. In genügend konzentrierter NaCl-Lösung dagegen konnte die Alterung und der Wasserverlust in einem Zeitraum von 5 Monaten vollkommen aufgehalten werden. Die Gele blieben vollständig amorph — eine ausgezeichnete Bestätigung der osmotischen Theorie der Alterung. In Tabelle I sind nähere Angaben darüber zu finden. Bemerkenswert ist, daß in den Präparaten nach dem Auswaschen kein Chlor auffindbar war⁷⁾. In diesem Zustand wurden sie an der Luft getrocknet und analysiert.

Tabelle I. 5 monatige Alterung des Orthohydroxyds in NaCl-Lösung bei 20°.
¹/₂ Portion Gel + 200 ccm Lösung.

Nr.	NaCl-Konz. über dem Gel	Farbe des Gels	Die lufttrockenen Gele			
			Proz. Fe ₂ O ₃ löslich	Proz. Fe ₂ O ₃ unlöslich (α -Oxyd)	Proz. H ₂ O (Diff.)	Röntgenbefund
1	0 (Wasser)	dunkelbraun	52,1	21,3	26,6	} α -Fe ₂ O ₃ -Diagramm schon gut erkennbar
2	0,01 n	heller und rötlicher als Nr. 1	55,0	19,6	25,4	
3	0,09 n	} zunehmend dunkler	60,0	13,5	26,5	} wenig α -Oxyd-Linien
4	0,97 n		64,4	7,8	27,8	
5	4,92 n	dunkelbraun	69,1	0,4	30,5	amorph
6	Ungealtert	dunkelbraun	69,3	bis 0,2	30,5	amorph

Die Stabilität des mit NaCl behandelten Orthohydroxyds ist so groß, daß man es in einer gesättigten Kochsalzlösung viele Stunden kochen kann⁸⁾, ohne daß es seine amorphe Struktur ändert. Dabei betrug die Siedetemperatur des

Reaktionsgemisches bis 107°. Das mit NaCl nicht behandelte Gel hält nicht einmal das Kochen in reinem Wasser aus und geht bald in α -Fe₂O₃ über (Tabelle II).

Tabelle II. ¹/₂ Portion Orthohydroxyd in gesättigter NaCl-Lösung (1) bzw. in Wasser (2) im Platingefäß erhitzt, erst 6 Stunden auf dem Wasserbad, dann 9 Stunden auf freier Flamme (Asbestdrahtnetz) gekocht.

Nr.	Erhitzt in	Farbe des Gels	Die lufttrockenen Gele			
			Proz. Fe ₂ O ₃ löslich	Proz. Fe ₂ O ₃ unlöslich (α -Oxyd)	Proz. H ₂ O (Diff.)	Röntgenbefund
1	NaCl-Lösung	Unverändert	71,7	0,5	27,8	amorph
2	Wasser	Rotbraun	25,7	63,4	10,9	α -Fe ₂ O ₃ -Diagramm

Wie wir uns überzeugten, kann man das in konz. NaCl-Lösung gekochte und ausgewaschene (Cl-freie) Hydroxyd (Tabelle II, Nr. 1) noch weiter in reinem Wasser mehrere Stunden lang (6 Stunden) kochen⁸⁾, ohne daß sich sein Wassergehalt und sein Röntgenogramm nennenswert ändert. Wir möchten dabei bemerken, daß normal hergestelltes und 6 Stunden in Wasser gekochtes Hydroxydgel bereits etwa 40 Proz. α -Oxyd enthält und demgemäß ein sehr deutliches Röntgenogramm des α -Fe₂O₃ gibt.

Jedenfalls geht aus den gemachten Beobachtungen hervor, daß die Unfähigkeit zu altern nicht unbedingt durch Beimengungen im Gel,

wie z. B. SiO₂, verursacht sein muß, womit der neuerdings von R. Fricke⁹⁾ diesbezüglich gemachte Einwand gegenstandslos wird. Die Versuchsergebnisse scheinen noch in anderer Hinsicht bemerkenswert zu sein. Unseres Erachtens beweisen sie, daß die Größe der Primärteilchen keinen Einfluß auf die Zersetzungstemperatur zu haben braucht. Gewiß ist dieser Umstand auch zu berücksichtigen, doch kommt ihm, da hier eine Reihe anderer Faktoren noch mitspielen, nicht

⁷⁾ Probe mit AgNO₃.

⁸⁾ Im offenen Platingefäß gekocht.

⁹⁾ R. Fricke, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 128 (1938).

diejenige Bedeutung zu, welche ihm vielfach beigemessen wird. Erwähnt sei noch bei der Gelegenheit, daß für sämtliche Versuche frisch gefälltes Orthoferrihydroxyd als feuchtes Hydrogel verwendet wurde¹⁰⁾.

Schließlich möchten wir noch über einige Versuche berichten, aus welchen hervorgeht, daß auch eine kurzfristige Behandlung des Gels mit NaCl eine deutliche stabilisierende Wirkung hervorruft. Bestreut man frisch gefälltes und ausgewaschenes Orthohydroxyd ($\frac{1}{2}$ Portion) mit

festem NaCl (20 g) und läßt die verrührte Mischung 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen, so bemerkt man nach dem Auswaschen keine Veränderung des amorphen Präparats, weder in röntgenographischer Beziehung, noch in bezug auf sein Aussehen und seine vollständige Säurelöslichkeit. Bringt man aber das Gel in 1 n NaOH, so altert es langsamer als das normale, mit NaCl nicht behandelte Orthoferrihydroxyd, wie aus Tabelle III hervorgeht.

Tabelle III. 3tägige Alterung in 0,9 n NaOH des mit NaCl kalt behandelten (2) und nicht behandelten (1) Orthohydroxyds. $\frac{1}{2}$ Portion Gel + 200 ccm Natronlauge. $t = 20^\circ$.

Nr.	NaOH-Konzentrat. über dem Gel	Farbe des Gels	Die lufttrockenen Gele		
			löslich insgesamt	unlöslich 100 Proz. Fe_2O_3	Proz. H_2O (Diff.)
1	0,89 n	fast gelb	22,0	78,0	18,5
2	0,90 n	fast gelb	26,8	73,2	18,5

Das alkalische Alterungsmedium ist übrigens ein sehr empfindliches Mittel, welches die feinsten Unterschiede von röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxydgel aufzufinden gestattet. Diese subtilen Unterschiede werden nämlich durch die verschiedene Bildungsgeschwindigkeit von Goethitkeimen [amorphe und α -eisenige Säure (α - FeOOH)] verursacht, womit natürlich die Alterungsgeschwindigkeit überhaupt zusammenhängt¹¹⁾. Äußerlich kann man den Fortschritt der Alterung an dem Gelwerden des Hydrogels bereits innerhalb 24 Stunden beobachten. Röntgenographisch läßt sich schon nach Ablauf von 6 Stunden das Goethitdiagramm feststellen¹²⁾. Noch empfindlicher als die Röntgenanalyse ist aber die von uns angegebene Methode zur Trennung¹³⁾ kristalliner gelber Metahydroxyde (bzw. -oxyhydrate) von löslichen amorphen Orthohydroxyden mit Hilfe von 32,5proz. HNO_3 bei 20° , wodurch man selbst die geringsten, röntgenographisch noch nicht auffindbaren Anteile von Goethitkeimen und Goethit neben Orthohydroxyden nachweisen kann¹⁴⁾.

Zusammenfassung.

Die Alterung des unter Wasser lagernden, röntgenographisch amorphen, hydrophilen Orthoferrihydroxydgel beginnt mit dem Verlust des osmotisch gebundenen Gelwassers, welches frei beweglich ist. Dieses osmotische Wasser hat höheren Dampfdruck und ist daher dauernd bestrebt, nach außen zu dringen. Will man die Alterung verhindern, so muß man für die Erhaltung des Gelturgors sorgen und den Wasserverlust des Gels vermeiden. Letzteres ist möglich, wenn man das Gel in einer genügend konzentrierten, d. h. isotonischen Außenlösung (z. B. NaCl) unterbringt, deren Moleküle und Ionen in das Gel hineindringen und den Dampfdruck des osmotischen Gelwassers soweit erniedrigen, daß derselbe dem Dampfdruck der Außenlösung etwa gleichkommt. Demgemäß zeigte das in etwa 5 n NaCl bei 20° aufbewahrte Orthohydroxyd keine Alterung und blieb sogar nach 5 Monaten röntgenographisch amorph, während das unter Wasser befindliche Gel in dem gleichen Zeitraum weitgehend alterte und rund 20 Proz. α - Fe_2O_3 enthielt.

Auch durch Hitzebehandlung in gesättigter Kochsalzlösung (Temp. bis 107°) gelang es, nicht-alternde Gele herzustellen.

Bei kurzfristiger Behandlung mit festem NaCl bei 20° konnte ebenfalls eine gewisse Stabilisierung des Orthoferrihydroxyds erzielt werden.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurde erkannt, daß die Unfähigkeit zu altern nicht unbedingt durch das Vorhandensein von Beimengungen im Gel verursacht wird. Ferner wurde beobachtet, daß die Größe der Primärteilchen keinen Einfluß auf die Zersetzungstemperatur zu haben braucht.

¹⁰⁾ $\frac{1}{2}$ Portion Orthoferrihydroxyd (A 1) wird aus einer Lösung von 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Wasser mit 15 ccm 25proz. Ammoniaklösung bei etwa 20° gefällt und innerhalb 20—24 Stunden ausgewaschen (Dauerwaschung).

¹¹⁾ A. Krause, St. Gawrych und L. Mizgajski, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 393 (1937).

¹²⁾ A. Krause und K. Dobrzyńska, loc. cit.

¹³⁾ A. Krause und A. Lewandowski, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 328 (1932); A. Krause und H. Torno, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 104 (1933).

¹⁴⁾ Vgl. Fußnote 13 sowie Versuche von Z. Ernst, M. Tomkiewicz und St. Nochowicz im hiesigen Institut.

Bemerkungen über die Hydratation hydrophiler Kolloide, insbesondere der polymeren Kohlenhydrate.

Von P. Koets und H. R. Kruyt.

(Eingegangen am 5. Januar 1938.)

(Aus dem van't Hoff-Laboratorium der Ryksuniversiteit Utrecht.)

In dem schematischen Bild, das man sich vielfach von einem hydrophilen Kolloid vorstellt, denkt man sich ein kugelförmiges, kompaktes Teilchen, das in der Oberfläche ionisierte oder bereits als solche polare Gruppen trägt, und bei dem die Hydratation dadurch zustande kommt, daß sich Wasserdipole in dem elektrischen Felde um diese Gruppe herum orientieren. In vielen Fällen scheint die Anwesenheit von Sauerstoff in derartigen Gruppen eine Rolle zu spielen. Man würde nun erwarten können, daß gerade Stoffe, wie Kieselsäure, Aluminiumhydroxyd u. dgl. wegen der großen Anzahl möglicher Hydratationszentren typische hydrophile Kolloide würden sein können. In der Tat haben diese Stoffe nach den Untersuchungen von Bartell typisch hydrophile Wände, im Solzustand bilden sie aber die eigenartige Gruppe, die zwischen den ausgesprochen hydrophilen und hydrophoben Systemen steht. Auf Schwierigkeiten stößt man mit der angegebenen schematischen Vorstellung auch bei der Erklärung der hohen Viskosität der hydrophilen Sole (um zu dem erforderlichen Volumen zu gelangen, müßte man unwahrscheinlich weit ausgestreckte Wassermäntel annehmen), des optischen Verhaltens bei Dunkelfeldbeleuchtung und der Tatsache, daß die Hydratation teilweise von der Ladung des Teilchen unabhängig sein kann.

Diese oben genannte schematische Vorstellung gibt aber Veranlassung zu der folgenden Betrachtung: Das kolloide Teilchen ist ein Konglomerat von Molekülen, und wenn nun die polaren Gruppen in der Oberfläche nicht künstlich angebracht sind, sondern einen Teil des konstituierenden Moleküls des Kolloides bilden (man denke z. B. an die —COOH -Gruppen der Arabin-säure), so wird diese Gruppe auch im Innern des kolloiden Teilchens ebenso oft wiederholt, als darin Moleküle vorhanden sind. Im Prinzip sind diese Gruppen innerhalb des Teilchens ebenso sehr im Stande, Hydratationszentren zu werden wie die in der Oberfläche gelegenen Gruppen. Soll das Wasser auch um diese inneren Gruppen herum orientiert werden, so müssen die Bedingungen derart sein, daß der Widerstand durch die Kohäsion der konstituierenden Moleküle überwunden werden kann, um so mehr, da es in vielen Fällen wahrscheinlich gerade diese Gruppen sind,

die wegen ihrer polaren Natur für die Kohäsion der Moleküle in der Mizelle verantwortlich sind. Neben der Hydratationskapazität der polaren Gruppen wird die Assoziationskraft der konstituierenden Moleküle somit bei der Bestimmung der gesamten Hydratation und der Dispersion des kolloiden Teilchens eine Rolle spielen. Diese Assoziationskräfte werden bei bestimmten Kolloiden sogar die Gitterkräfte des Kristallites sein können.

Man kann, abgesehen von einer später zu besprechenden Einschränkung, diese Verhältnisse in der Reihe der polymeren Kohlenhydrate:

Glukose—Glykogen—Amylose—Zellulose demonstriert finden. Mit der Länge der Molekülketten steigt die molekulare Assoziationskraft¹⁾, obwohl die Hydratationskapazität stets durch dieselbe polare Gruppe bestimmt wird. Bei sehr kurzen Ketten ist die molekulare Kohäsion gering und kann vollständig durch die Hydratation überwunden werden. Die freie Energie ist bei vollständiger Hydratation in molekulardisperser Lösung geringer, als wenn der Kristallit in Wasser durch die Kohäsionskräfte zusammengehalten würde. An dem anderen Ende der Reihe, bei Zellulose, ist die Molekülkohäsion zu groß, als daß sie durch die Hydratationskräfte überwunden werden kann. Nur durch Erhöhung der Hydratationskapazität der inneren Gruppen durch Auswechslung des H-Ions gegen das Na-Ion kann jetzt die reine molekulare Kohäsion überwunden werden und innere Hydratation eintreten²⁾.

Bei Stoffen mit mittlerer Kettenlänge ist ein Bereich zu erwarten, in dem sich die kontrahierenden und expansiven Kräfte gegenseitig im Gleichgewicht halten, und bei dem sich zwischen den Ketten bis zu einem bestimmten Betrage Wassermoleküle an den polaren Gruppen orientieren können. Die Ketten werden hierbei seitlich voneinander entfernt, und zwar um so mehr, je kürzer die Kette ist.

Den Zustand, der in diesem letzteren Falle erreicht wird, würde man als den eines Tröpfchens

¹⁾ K. H. Meyer und H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928); R. O. Herzog, H. Hoffmann und O. Kratky, Oppenheimer's Handbuch der Biochemie, Ergänzungsband (1930), 1—62.

²⁾ P. Koets und H. R. Kruyt, Kolloid-Beih. **47**, 100 (1937).

der konzentrierten Lösung des betreffenden Moleküls ansehen können, die aber hierin sich von einer normalen Lösung unterscheidet, daß die Moleküle in dem Tröpfchen in einem geordneten Zustande gegeneinander liegen, z. B. die Ketten ihre parallele Lage^a in großem Maße behalten. Diese sehr konzentrierte Lösung ist dann mit der Außenflüssigkeit nicht mischbar.

Beim Lösen von Glykogen in Wasser sieht man in der Tat, daß der trockene Stoff in sehr viskose, vollständig durchsichtige Tropfen übergeht, die sich erst langsam im Wasser zerteilen.

Bei den längeren Ketten der Amylose tritt diese innere Hydratation durch Hineinbringen des trockenen Stoffes in Wasser allein noch nicht ein, erst beim Kochen mit Wasser bis zur Dispersion, bis ein Sol auftritt, beginnt sie wahrscheinlich eine Rolle zu spielen.

Es ist dann neben der Hydrationskapazität der polaren Gruppen als Faktor der Hydrophilie des kolloiden Teilchens auch die Größe der Kohäsionskräfte (Gitterkräfte) der konstituierenden Moleküle in Rechnung zu setzen, um einen Einblick in die Einteilung der kolloiden Stoffe zu erhalten.

Ein äußerster Fall ist z. B. dispergiertes metallisches Silber, bei dem man eine äußerst geringe Hydratation (durch Fehlen der polaren Gruppen sowohl oberflächlich wie im Innern) antrifft neben einer sehr hohen Gitterenergie des Ionengitters.

Eine negative Kohle verhält sich in Suspension völlig anders als ein lyophobes Kolloid. Die polaren Gruppen sind allein an der Oberfläche künstlich angebracht, fehlen im Innern des Teilchens, während dort gleichzeitig hohe Gitterkräfte herrschen. Im Gegensatz hierzu findet man bei den meisten Biokolloiden polare Gruppen als Bestandteil des Moleküls und somit bei der Bündelung dieser Moleküle zu einer Mizelle durch das ganze Teilchen hindurch vorhanden. Überdies sind diese Moleküle in vielen Fällen langgestreckte Ketten, die durch seitliche Assoziationskräfte verbunden sind. Die Größe dieser Kräfte kann aber mit der Länge der Ketten merklich steigen.

Bei der früher genannten Zwischengruppe einiger Oxyde hat man es ohne Zweifel mit einer sehr hohen Hydrationskapazität zu tun, danach aber ebenfalls mit sehr hohen Assoziationskräften.

Der Zustand von z. B. Siliziumdioxid im Quarzkristall ist von niedrigerer freier Energie als der des hydratierten Moleküls im Sol. Will man aus dem Kristallzustand zu dem Sol ge-

langen, so muß man zunächst durch Zuführung von viel freier Energie den Stoff molekular-dispers als Siliziumtetrachlorid verteilen. Beim Einbringen in Wasser entsteht das vollständig hydratisierte Siliziumhydroxyd, anfangs noch molekular-dispers verteilt. Da aber die Kohäsionsenergie größer ist als die Hydrationsenergie, werden die Moleküle sich unter Abstoßung von Wasser zu größeren Komplexen zusammenlegen („Häufungsgeschwindigkeit“ nach Haber³⁾). Wenn jeder peptisierende Elektrolyt vermieden werden könnte, so würde am Schluß die Kohäsion die Hydratation vollständig überwinden müssen. In diesen Konglomeraten wird sich darauf durch Alterung eine Rekristallisation vollziehen können, bei der die Moleküle eine Packung mit einem geringeren Energieinhalt einnehmen können („Ordnungsgeschwindigkeit“).

* * *

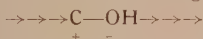
Streben die gerade genannten kolloiden Stoffe danach, zu einer möglichst großen molekularen Kohäsion zu kommen, so daß ein Zustand von intramizellarer Quellung hier nicht beobachtet wird, so liegen die Erscheinungen ganz anders bei den Biokolloiden, die aus Kettenmolekülen aufgebaut sind.

Für die polymeren Kohlenhydrate mit mittlerer Kettenlänge, das sind die, welche sich in Wasser kolloiddispers verteilen können, haben wir angenommen, daß die kontrahierende Tendenz infolge der molekularen Assoziationskräfte und die expansive durch die Hydratation an den inneren polaren Gruppen einander bei einem bestimmten Verhalten der inneren Hydratation im Gleichgewicht werden halten können.

Die Kraftfelder aber, welche zu der seitlichen Kohäsion organischer Kettenmoleküle beitragen (wobei also Hauptvalenzen keine Rolle spielen), haben eine so geringe Wirkungssphäre, daß beim Zwischenschieben einiger Wassermoleküle zwischen zwei Ketten diese bereits vollständig außerhalb ihrer gegenseitigen direkten Attraktions-sphäre geraten sein können. Tritt somit keine andere Wirkung ein, so wird das Kettenbündel bereits bei einer geringen inneren Hydratation vollständig in freie hydratisierte Ketten auseinander fallen müssen. Bleiben aber die Ketten in dem angeschwollenen Mizellenverband beieinander, so kann diese auftretende Kohäsionswirkung nur in der besonderen Art der Bindung des Hydrationswassers gesucht werden.

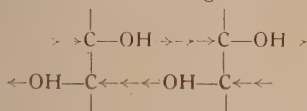
³⁾ F. Haber, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1719 (1922).

Diese Hydratation wird wahrscheinlich in der Hauptsache an den polaren Gruppen der Glukoseketten eintreten, wobei man gewöhnlich nur auf die negativen Ladungszentren achtet, die in den OH-Gruppen lokalisiert gedacht werden können. Diese Vorstellung ist unvollständig, denn ebenso sehr wird ja eine Wirkung von den entsprechenden positiven Ladungszentren ausgehen müssen. Fassen wir die C—OH-Gruppe als Ganzes als Dipol auf, so kann man die Wasserorientierung schematisch wie folgt wiedergeben:



Dabei gibt der Pfeil eine bestimmte Orientierung des Wasserdipols an.

Nun liegen aber die OH-Gruppen im Molekül abwechselnd auf beiden Seiten der Fläche des Glukoseringes. Denkt man sich nun die Ketten völlig parallel zueinander angebracht, so kann man sich die Wasserorientierung zwischen den Ketten schematisch wie folgt vorstellen:



Dabei ist die Fläche des Glukoseringes senkrecht zu der des Papieres gedacht. Eine derartige Lage der Ketten im Hinblick zueinander ist denkbar; denn im wasserfreien Zustande kann die seitliche Kohäsion dadurch zustande kommen, daß die Kraftlinien des negativen Ladungszentrums in der einen Kette nach dem positiven Ladungszentrum des Dipols der nächstliegenden Kette hin laufen. Man sieht dann, daß die Wassermoleküle orientiert sind, daß aber die Richtung der Orientierung bei nebeneinanderliegenden C-Atomen wechselt. Durch diese abwechselnde Orientierung ziehen sich die nebeneinanderliegenden Wasserdipole gegenseitig an, während sie bei gleicher Richtung gerade abstoßend aufeinander wirken werden⁴⁾. Durch diese Ordnung entsteht eine kräftige Hydratation und die seitliche Kohäsion der Ketten wird nun durch die starke Wasserbindung zwischen den Ketten zustande gebracht.

Es ist klar, daß eine derartige Ordnung des Wassers durch gegenseitige Verstärkung der Dipole nur bei einer bestimmten Länge der Ketten wirksam sein kann. Die Wasserorientierung an dem Ende der Ketten wird durch die Wirkung des freien Wassers gestört werden und erst bei genügender Kettenlänge wird diese Störung nicht mehr vollständig nach innen durchdringen können.

⁴⁾ J. H. de Boer und C. J. Dippel, *Rec. trav. chim.* **52**, 214 (1933).

Räumlich stehen die C—OH-Bindungen nicht senkrecht auf der Fläche des Glukoseringes, wie in dem Schema angegeben ist. Nebeneinanderliegende C—OH-Bindungen bilden dann auch einen Winkel miteinander, ebenso wie die Orientierungsrichtungen der Wasserdipole. Nur aus einem Raummodell heraus wird gezeigt werden können, zu welcher Struktur des gebundenen Wassers im Kristallit dies Veranlassung geben wird.

Eine ähnliche Betrachtung, wie sie hier für die Kohlenhydratketten gegeben ist, kann auch für andere Biokolloide erhalten werden, die polare Gruppen, auf regelmäßige Weise verteilt, in ihrem Kettenmolekül tragen und bei denen diese Kettenmoleküle durch seitliche Assoziationskräfte im Mizellenverband gehalten werden⁵⁾.

* * *

Es muß nun die Frage gestellt werden, ob die Vorstellung, zu der wir für das hydrophile Kolloid gekommen sind, nämlich die einer im Innern hydratisierten Mizelle, Vorteile bietet gegenüber dem Bild eines kompakten Teilchens, umgeben von einem ausgedehnten Wassermantel.

Neu ist unsere Vorstellung nicht. Bereits Scarpa gibt auf Grund von Dehydratationsversuchen von Gummi- und Gelatinesolen eine dabei auftretende Änderung im optischen Verhalten als mögliche Erklärung an, daß man sich das Emulsoid als „aus vielleicht ultramikroskopischen Tröpfchen der konzentrierten Lösung der Substanz bestehend . . . , die in der verdünnten Lösung derselben suspendiert sind“, vorstellen muß⁶⁾. Es ist in der Tat nicht gut einzusehen, warum die Lichtstreuung bei dem kompakten Teilchen anders sein sollte als bei einem Teilchen eines hydrophoben Kolloides. Wird aber die Solvatflüssigkeit für einen erheblichen Teil zwischen den Molekülen des Teilchens aufgenommen, wodurch sich seine optische Dichte mehr der des Dispersionsmittels nähert, so wird es verständlich.

Auch Kraemer und Williamson⁷⁾ und weiter Sheppard⁸⁾ haben, obwohl es sich hier

⁵⁾ Sehr hübsch ist auch die neuere Auffassung, die Bindung der Kohlenhydratketten bzw. die Bindung der orientierten Wassermoleküle nicht Dipolattraktionen, sondern einem „hydrogen bond“ zuzuschreiben. Vgl. z. B. M. L. Huggins, *Hydrogen bridges in organic compounds*, *J. Organic Chem.* **1**, 407 (1936), besonders 439—440.

⁶⁾ O. Scarpa, *Kolloid-Z.* **15**, 8 (1914).

⁷⁾ E. O. Kraemer und R. V. Williamson, *J. Rheology* **1**, 76 (1929).

⁸⁾ S. E. Sheppard, *J. Rheology* **1**, 471 (1930).

in den meisten Fällen um kolloide Lösungen von Zellulose in organischen Flüssigkeiten handelt, eine „Schwarm“-Bildung der Kettenmoleküle in gequollenem Zusammenhang angenommen, um das viskosimetrische Verhalten dieser Sole erklären zu können. Vor einigen Jahren hat Lens⁹⁾ aus denselben Gründen einen derartigen Vorschlag gemacht. Er nahm an, daß die konstituierenden Moleküle der Mizelle durch innere Hydratation auseinander weichen, und zwar um so weiter, je mehr sie von der Mitte des Teilchens entfernt waren, so daß ein allmählicher Übergang in der Stoffkonzentration beim Übergang von der Außenflüssigkeit nach der Mitte der Mizelle hin auftrat. Obwohl er keine Andeutung dafür gibt, wie der Zusammenhang der auseinander getriebenen Moleküle gedacht werden muß, ist nicht ausgeschlossen, daß seine Vorstellung besser mit der Wirklichkeit übereinstimmt als das ältere schematische Bild. Es ist ja wohl denkbar, daß, wenn einmal eine Wasserorientierung eingetreten ist zwischen den Ketten, die an der Oberfläche des Teilchens liegen, die dabei gebildete Schicht das Durchdringen des Wassers zu den mehr nach innen gelegenen Teilen behindert.

Es liegt auf der Hand, das innerhalb des Teilchens orientierte Wasser vollständig als konkret gebundenes Wasser zu betrachten. Nur wenn man von den an der Außengrenzfläche gelegenen Kettenmolekülen ausgeht, kann eine Wasserorientierung vorkommen, die sich nach dem freien Wasser hin ausstreckt und allmählich mehr durch die Wärmebewegung gestört wird. Es ist klar, daß bei Änderung der Entwicklung der ionogenen Ladungsflächen des Teilchens diese Art von Hydratation des hydrophilen Kolloides unverändert und gegebenenfalls als Stabilisierungsfaktor in Wirkung bleiben kann.

Nimmt man nun durch vorsichtige Dehydratation diese äußerste Orientierung teilweise weg, so daß unter geeigneten Bedingungen die Grenzflächen der Teilchen in ihre gegenseitige Attraktionssphäre kommen können, so wird das Konglomerat auch um so mehr Flüssigkeitscharakter besitzen, je mehr die besonderen Mizellen sich diesem Charakter durch ihre innere Hydratation nähern können. Es ist auf diese Weise vielleicht verständlich, weshalb Glykogen, das durch die kurze Kette eine starke innere Hydratation besitzen kann, bei Zufügung von Alkohol Flüssigkeitstropfen¹⁰⁾, Amylose dagegen mit einer

im Innern weniger hydratisierten Mizelle unter denselben Umständen Flockungen liefert. Bringt man aber Amylose in eine Natriumhydroxyd-konzentration, über 0,1 n, bei der wahrscheinlich auch bereits innere Auswechslung gegen das Natriumion und als Folge davon innere Hydratation auftritt¹¹⁾, so scheidet es sich bei vorsichtigem Zusatz von Alkohol ebenfalls in Flüssigkeitsform ab. Ist diese innere Hydratation gering, so kann bei längerem Verbleiben in demselben Milieu die dehydratisierende Wirkung sich auch nach innen hin erstrecken und das Tröpfchen geht dann in eine feste Flocke über.

Bei den Dextrinen (zu denen z. B. auch die lösliche Stärke der Huron Milling Co. gehört), die eine Kettenlänge zwischen der von Glykogen und Amylose haben, werden die Erscheinungen, welche mit der inneren Hydratation zusammenhängen, auch einen Übergang zwischen der der beiden genannten Kohlenhydrate bilden¹²⁾.

Zusammenfassung.

1. Bei den Faktoren, die bestimmen, ob ein Stoff sich bei kolloider Verteilung als ein hydrophiler oder als ein hydrophober Körper verhalten wird, muß außer auf die Gegenwart von polaren Gruppen, die als Hydratationszentren auftreten können, geachtet werden auf die Größe von Kohäsionskräften der konstituierenden Moleküle.

2. In der Reihe polymerer Kohlenhydrate sind bei kurzen Ketten die Hydratationskräfte größer als die Kohäsionskräfte und der Stoff geht molekular-dispers in Lösung. Bei langen Ketten sind die Kohäsionskräfte sehr groß und der Stoff bleibt ungelöst. Bei mittlerer Kettenlänge halten sich beide Tendenzen gegenseitig im Gleichgewicht und der Stoff geht als hydrophiles Kolloid in Lösung, und zwar um so besser, je größer die innere Hydratation ist.

3. Von der Art und Weise, wie das Hydratationswasser zwischen den Ketten polymerer Kohlenhydrate orientiert sein kann, wird eine Vorstellung gegeben.

4. Das Bild, bei dem das in dem hydrophilen Teilchen konkret gebundene Wasser intramizellar gebunden ist, vermag die charakteristischen Eigenschaften der Gruppe der hydrophilen Kolloide besser zu erklären als die schematische Vorstellung, bei der das gebundene Wasser sich vollständig in Form eines ausgedehnten Mantels um das kompakte Teilchen herum befindet.

⁹⁾ J. Lens, Dissertation (Utrecht 1931).

¹⁰⁾ H. G. Bungenberg de Jong, P. van der Linde und A. de Haan, *Rec. Trav. Chim.* **54**, 17 (1935).

¹¹⁾ P. Koets und H. R. Kruyt, loc. cit., siehe Fußnote 2.

¹²⁾ H. G. Bungenberg de Jong, *Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam* **38**, 426 (1935).

Über den Einfluß oberflächenaktiver Anionen und Kationen auf Halogensilbersole und photographische Emulsionen. I.)*

Von A. Lottermoser und R. Steudel.

I. Einleitung.

So alt wie die Photographie selbst sind auch die Versuche zur Erklärung des latenten Bildes. Lange Jahre hindurch hatte die sogenannte Subhaloidtheorie Gültigkeit¹⁾. Sie wurde zwar wiederholt angezweifelt, fand aber in Eder²⁾ einen ihrer eifrigsten Vertreter. Diese Theorie geht von der Vorstellung aus, daß durch Einwirkung des Lichtes aus Halogensilber ein halogenärmeres Produkt, z. B. ganz allgemein aus



gebildet wird, und dieses der Reduktion leichter zugänglich ist.

Die Hauptstütze der Subhaloidtheorie bestand in der Tatsache, daß das latente Bild durch Salpetersäure und andere Oxydationsmittel nicht vollständig zerstört werden kann. Das müßte aber möglich sein, wenn das latente Bild aus Halogensilber und metallischem Silber besteht, wie dies Abegg³⁾ in seiner Silberkeimtheorie annimmt. Wie Reinders⁴⁾ zeigen konnte, handelt es sich bei dem Komplex Halogensilber + metallisches Silber um eine Adsorption kolloiden Silbers am Halogensilber, wodurch die Beständigkeit des latenten Bildes gegen Oxydationsmittel verständlich wird. Die Beständigkeit der „Adsorptionsverbindung“ (AgCl + Ag) stellte Carey Lea⁵⁾ bereits 1877 an einem künstlich hergestellten Produkt fest, wenn er auch der Meinung war, es mit einem Subhaloid zu tun zu haben.

Die Subhaloid-Theorie ist später verlassen worden zugunsten der heute fast allgemein anerkannten Silberkeimtheorie; deren Grundlage besteht aus folgenden Annahmen [nach Eggert⁶⁾]: Die wirksame Strahlung wird von der

Silberverbindung absorbiert und zerlegt sie in metallisches Silber und Halogen. Das ausgeschiedene Silber beteiligt sich am Aufbau der Keime (s. u.), die den Entwicklungsvorgang, d. h. die Reduktion der Halogen-Silberteilechen, katalytisch beschleunigen. Keime bilden sich bei der sog. Reifung einer photographischen Bromsilberemulsion. Hierbei finden im wesentlichen zwei Vorgänge statt. Einmal wachsen die zunächst gebildeten hochdispersen Bromsilberkriställchen, und zwar wachsen die zufällig größeren Kristalle auf Kosten der kleineren. Die gleiche Lösung ist also für kleine Kristalle untersättigt und für große übersättigt. Dieses von Wi. Ostwald⁷⁾ aufgefundene Prinzip hat dieser Art der Reifung auch ihren Namen „Ostwald“-Reifung gegeben. Da das In-Lösung-Gehen wie auch das Wachsen von Kristallen physikalische Vorgänge sind, spricht man auch von physikalischer Reifung.

Dem gegenüber steht die chemische Reifung. Die Gelatine enthält geringe Mengen organischer Schwefelverbindungen, die in der Wärme teilweise Schwefel abgeben und am Bromsilberkorn Spuren von Schwefelsilber bilden. Diese sogen. Reifungskeime wirken als Koagulationszentren für die bei der Belichtung entstandenen Silberatome. Sheppard⁸⁾ gelang es, diese Koagulation unter dem Mikroskop direkt sichtbar zu machen. Die Reifungskeime werden also durch Anlagerung von Silberatomen zu Entwicklungskeimen.

Bringt man eine belichtete Bromsilberemulsionsschicht mit einem geeigneten Reduktionsmittel (Entwickler) zusammen, so werden prinzipiell alle Körner reduziert, nur erfolgt die Reduktion der unbelichteten Körner sehr langsam (man erhält von der Entwicklungszeit abhängigen Schleier), während die Reduktion der belichteten Körner durch die Entwicklungskeime katalytisch beschleunigt wird. Die Entwicklung ist also ein indirekter Nachweis des latenten Bildes.

Pohl⁹⁾ ist es gelungen, das latente Bild auf physikalischem Wege direkt nachzuweisen, allerdings an einem Bromkalium-Einkristall. Pohl sagt, daß für Bromsilber im Prinzip das Gleiche gilt.

⁷⁾ Wi. Ostwald, Z. physik. Chem. **34**, 495 (1900).

⁸⁾ S. E. Sheppard, Photogr. J. **49**, 380 (1925); Gelatin in Photography, New York; Kodak Monographs **1923**; S. E. Sheppard und E. P. Wightman, Photogr. J. **51**, 281 (1927); Kodak-Ber. **1927**, Nr. 282; Photogr. Ind. **1927**, 694.

⁹⁾ R. Pohl und Hilsch, Z. wiss. Photograph. **30**, 255 (1932).

*) Unter Benutzung der Dissertation von R. Steudel (Dresden 1937).

¹⁾ Choiselet und Ratel nahmen 1843 die Entstehung von Silbersubjodid im latenten Daguerreschen Lichtbild an; Eder's Ausf. Handb. d. Phot. **11**, 2. Aufl. S. 111.

²⁾ J. M. Eder, Über die Natur des latenten Lichtbildes; aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften in Wien. Math.-naturwiss. Klasse **64**, Abt. IIa (Juli 1905).

³⁾ R. Abegg, Wiedemanns Ann. **62**, 425 (1897); weitere Literatur unter Fußnote 4.

⁴⁾ W. Reinders, Z. physik. Chem. **77**, 213, 356, 677 (1911).

⁵⁾ Carey Lea, Kolloides Silber und die Photohaloide, übersetzt von Lüppe-Cramer (Dresden 1908), 29.

⁶⁾ J. Eggert, Agfa-Veröffentlichungen **1**, 1 (Leipzig 1930).

Eine umfassende Darstellung der das latente Bild und den Entwicklungsvorgang betreffenden Arbeiten siehe bei Meidinger¹⁰⁾. Alle bisherigen Arbeiten dienten der Beantwortung der Frage: Warum ist das belichtete Bromsilberkorn entwickelbar? Schwarz¹¹⁾ kehrte die Frage um und sagte: Warum ist das unbelichtete Bromsilberkorn nicht entwickelbar? Schwarz erkennt die Keime und ihre Rolle bei der Entwicklung im vollen Umfang an, bezweifelt aber ihre Identität mit dem latenten Bild. Er begründet seine Meinung mit dem Hinweis, daß sich mit der Silberkeimtheorie folgende Probleme nicht erklären lassen:

1. Schwarz kennt Emulsionen, deren Körner geeignete Keime enthalten, die sich nur physikalisch, aber nicht chemisch entwickeln lassen. Hierüber kündigt Schwarz eine besondere Veröffentlichung an.

2. Es gibt Körner, die keinen Keim enthalten und sich daher physikalisch nicht entwickeln lassen, aber doch chemisch entwickelbar sind, z. B. Druckschleier, die verschleiende Wirkung von Methylenblau und anderen Farbstoffen, sowie von Oxydationsmitteln, die ja an und für sich einer Keimbildung entgegen wirken.

Weiter führt Schwarz die Tatsache an, daß bindemittelfrei ausgefälltes Bromsilber auch ohne Belichtung vom Entwickler sofort reduziert wird, während ein Bromsilberhydrosol, welches mit einem Überschuß von Br⁻ erzeugt wurde, erst nach Belichtung reduziert werden kann. Da nun nach den zahlreichen Arbeiten von Lottermoser¹²⁾ ein solches Sol negative Ladung aufweist, andererseits die praktisch verwandten Entwickler ein reduzierendes Anion besitzen, kommt Schwarz zu der verlockenden Vermutung, daß die elektrostatische Abstoßung zwischen beiden die Nichtentwickelbarkeit bedinge, mithin die negative Ladung des Kornes von ausschlaggebender Bedeutung sei. Für diese Vermutung spricht ebenfalls die Tatsache, daß reduzierende Kationen

(z. B. S₂⁺⁺, HN₂ · NH₂ · H⁺) die Emulsion auch ohne Belichtung verschleiern. Daraus ergibt sich zwangsläufig die Annahme, daß die negative Ladung der Kornoberfläche durch Belichtung aufgehoben oder wenigstens herabgesetzt werden muß. Schwarz¹³⁾ schreibt hierzu: „Es wird angenommen, daß bei der Belichtung negative Ladung von der Oberfläche in das Korninnere gelangt, wo als Reaktionsprodukt atomares Silber und daraus Silberkeime entstehen. Die entladene Oberfläche ermöglicht die Entwicklung, die außerdem durch die Keime beschleunigt wird. Der Primärvorgang bei der Belichtung wäre demnach Entladung der Kornoberfläche, was gleichbedeutend mit der Verlegung der wichtigsten photochemischen Eigenschaften einer Emulsion in die Kornoberfläche ist.“

Schwarz führte sehr demonstrative Versuchsreihen mit einem durch Br⁻ negativen Bromsilbersol aus, und zwar sowohl mit reduzierenden Anionen wie auch mit reduzierenden Kationen. Weitere Versuche sollen sich mit durch Ag⁺ positiv geladenen Solen befassen, sind aber bis heute noch nicht zur Veröffentlichung gelangt. Es werden nur ganz kurze Andeutungen gemacht, aus denen leider nicht hervorgeht, durch welchen Kunstgriff Komplikationen durch das leicht reduzierbare Ag⁺-Ion vermieden werden sollen. J. E. de Langhe¹⁴⁾ versucht, auf die Oberflächenentladungstheorie die elektrokinetischen Vorstellungen der Oberflächenvorgänge anzuwenden.

In der Textilindustrie kennt man außer den Seifen, die ein oberflächenaktives Anion enthalten, Stoffe, deren Fettrest mit einem Kation verbunden ist. In der Literatur sind diese kationaktiven Fettstoffe wohl zuerst von Reychler beschrieben worden¹⁵⁾, ebenso von Hartmann und Kägi¹⁶⁾. Bertsch¹⁷⁾ beschreibt die ebenfalls kationaktiven Alkylpyridiniumverbindungen von z. B. folgender Zusammensetzung:



R = ein Alkylrest, der Schwefelsäurerest kann durch Halogen ersetzt werden.

Diese leicht löslichen Körper entsenden in ihre wässrige Lösung Kationen, an denen der Fettrest sitzt und die infolge ihrer großen Ober-

¹⁰⁾ W. Meidinger, Die theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse: Bd. V des Handb. der wissenschaftl. und angewandten Photographie von Hay.

¹¹⁾ G. Schwarz, Photogr. Korresp. 69, Beilage Nr. 5 (1933).

¹²⁾ A. Lottermoser, J. prakt. Chem. 72, 39 (1905); 73, 374; Z. physik. Chem. 60, 451 (1907); 70, 239 (1909); A. Lottermoser und A. Rothe, Z. physik. Chem. 62, 359 (1908); A. Lottermoser und W. Forstmann, Kolloid-Z. 36, 230 (1925); A. Lottermoser und W. Petersen, Z. physik. Chem. 133, 69 (1928); A. Lottermoser und Maffia, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3613 (1910).

¹³⁾ Loc. cit. Fußnote 11.

¹⁴⁾ J. E. de Langhe, Z. wiss. Photogr. 35, 201 (1936).

¹⁵⁾ A. Reychler, Kolloid-Z. 13, 252 (1913).

¹⁶⁾ Hartmann und Kägi, Z. angew. Chem. 41, 127 (1928).

¹⁷⁾ H. Bertsch, Z. angew. Chem. 48, 52 (1935).

flächenaktivität andere Ionen verdrängen und der Oberfläche eine positive Ladung erteilen.

Es erschien daher aussichtsreich, daß sich mit diesen Stoffen positiv geladene Halogensilbersole unter Vermeidung überschüssiger Silberionen herstellen lassen würden. Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluß dieser oberflächenaktiven Kationen und (zur Ergänzung) denjenigen oberflächenaktiver Anionen auf Halogensilbersole zu untersuchen und, wenn möglich, die bisher veröffentlichten Versuche von Schwarz¹⁸⁾, die sich auf negative Bromsilbersole beschränken, mit positiven Solen zu ergänzen. Außer diesen Versuchen mit reinen Halogensilbersolen sollte festgestellt werden, ob die Anwendung oberflächenaktiver Ionen bei der Herstellung oder Verarbeitung photographischer Bromsilberemulsionen Vorteile bietet.

II. Herstellung der Ausgangsmaterialien.

Zur Herstellung der reinen Salze diente als Ausgangsmaterial ein technisch aus Palmkernöl erhaltenes Gemisch der Rohfettsäuren. Aus diesen wurde durch mehrfach wiederholte Destillation reinste Laurinsäure hergestellt, und auf dem bei Lottermoser und Stoll¹⁹⁾ beschriebenen Wege Duodezylalkohol erhalten. Hieraus wurde das Natriumsalz des Duodezylschwefelsäureesters ebenfalls, wie beschrieben¹⁹⁾, hergestellt. Die Analysenergebnisse enthält Tabelle Ia.

Tabelle Ia.

	Theoretische Werte		Gefund. Werte	
C ₁₂ H ₂₅ OH	Hydroxylzahl	301,3	299,8	
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	Fett	64,60%	64,37%	63,85%
	SO ₃	27,77%	27,34%	27,18%

1. Darstellung von Duodezyl-Pyridiniumbromid.

93 g Duodezylalkohol (0,5 Mol) werden mit 188 g 43proz. Bromwasserstoffsäure (1 Mol) und 77 g konz. Schwefelsäure (0,75 Mol) gemischt und mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird im Scheidetrichter getrennt, das oben befindliche Duodezylbromid mit Äther aufgenommen, vom schwarzen Niederschlag abfiltriert und mit überschüssiger Sodaauslösung im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers zeigt das

Duodezylbromid die Hydroxylzahl 19,3. Zur Entfernung des nicht umgesetzten Alkohols wird im Vakuum destilliert und etwas Schwefelsäure im Scheidetrichter zugesetzt. Die Schwefelsäure sulfoniert den Alkohol, reagiert aber nicht mit dem Bromid. Zur Entfernung des Sulfonates wird mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen, Petroläther zugesetzt, zur Entfernung der restlichen Schwefelsäure mit Sodaauslösung geschüttelt, abermals gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert.

Ausbeute 73 g; HZ. 0; Br 31,91 Proz., theor. 32,08 Proz.

70 g Duodezylbromid werden mit 22,2 g Pyridin puriss. in einem Kolben mit eingeschlifffem Kühler im Ölbad auf 140° erhitzt. Im Kühler hängt bis in die Lösung hinein ein Thermometer. Das Ölbad wird auf 140° gehalten. Die Temperatur im Reaktionsgefäß steigt bis 190° an und fällt dann wieder ab. Vom Erreichen von 140° im Kolben ab wird 30' im Ölbad gehalten, dann ausgekippt. Das Reaktionsprodukt erstarrt sofort zu einer hellbraunen kristallinen Masse. Reinheitsgrad 93 Proz. Zur völligen Reinigung wird in der 10fachen Menge Äzeton gelöst, mit Tierkohle versetzt, abfiltriert, mit Äther bis zur ersten, ganz schwach auftretenden Trübung versetzt und in Eiswasser stehen gelassen. Die abgeschiedenen kleinen Kristalle werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und noch mehrmals auf dieselbe Art umkristallisiert. Das Auskristallisieren kann jetzt bei Zimmertemperatur erfolgen. Man erhält reinweiße Kristalle. Durch diese Umkristallisationsmethode gelang es mir erstmalig, das Produkt vollkommen rein herzustellen. Eine durch Herrn Dr. Boëtius ausgeführte Mikroverbrennung lieferte folgende Werte:

Tabelle Ib.

Einwaage	CO ₂ mg	H ₂ O mg	C		H	
			gef.	theor.	gef.	theor.
4,321 mg	9,365	3,605	59,11%	58,93%	9,34%	9,32%
3,979 mg	8,625	3,330	59,12%		9,36%	

Aus dem Analysenergebnis geht hervor, daß das Duodezyl-Pyridiniumbromid mit 1 Mol Kristallwasser kristallisiert, also der Formel C₁₇H₃₀NBrH₂O mit dem Molekulargewicht 346,18 entspricht.

Da die Alkyl-Pyridiniumhalogenide beim Lösen in Wasser oberflächenaktive Kationen liefern, also dissoziieren, kann man ihren Halogengehalt potentiometrisch²⁰⁾ bestimmen. Ein Zwi-

¹⁸⁾ Loc. cit. Fußnote 11.

¹⁹⁾ A. Lottermoser und F. Stoll, Kolloid-Z. 63, 49 (1933).

²⁰⁾ Erich Müller, Die potentiometrische Meßanalyse, 5. Aufl. (Dresden und Leipzig 1932).

schenprodukt der vorbeschriebenen Reinigung zeigte z. B. die in Tabelle II zusammengestellten Titrationswerte. Die Einwaage von 0,7004 g verbrauchte 19,90 ccm n/10 Silbernitrat. Diesem Verbrauch entsprechen 0,6889 g. Der Reingehalt betrug also 98,4 Proz. Die in Fig. 1 dargestellte Titrationskurve zeigt denselben scharfen Potentialsprung, wie man ihn bei der Bestimmung anorganischer Halogenide erhält.

Tabelle II. Potentiometrische Titration von Duodezyl-Pyridiniumbromid.

ccm n/10 AgNO ₃	Potential	Richtungskoeff.
5	— 50	1,6
10	— 42	3,4
15	— 25	7,0
17	— 11	11
18	0	18
19	+ 18	46
19,5	41	120
19,7	65	308
19,83	105	960
19,88	153	2000
19,90	193	1150
19,92	216	1330
19,95	256	600
19,98	275	300
20,09	303	83
20,50	337	32
21	353	14
22	367	8
25	392	

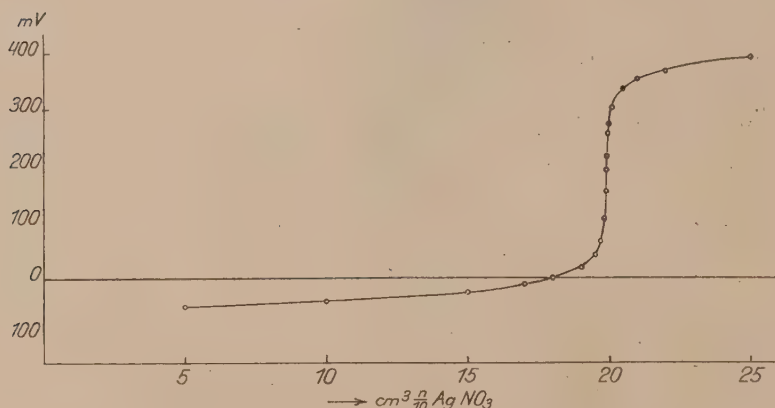


Fig. 1. Titration von Duodezyl-Pyridiniumbromid mit Silbernitrat.

III. Experimenteller Teil.

1. Vorversuche.

Läßt man zu einer stark verdünnten Lösung von Jodkalium unter kräftigem Rühren eine verdünnte Silbernitratlösung laufen, so erhält man ein hochdisperses Jodsilbersol, welches gegen schwarzen Hintergrund bläuliche Opaleszenz

zeigt. Kurz vor dem Äquivalenzpunkt bewirkt jeder weitere Tropfen eine starke Trübungszunahme, bis plötzlich Flockung eintritt. Im Äquivalenzpunkt ist die Flockung vollständig. Geht man nicht bis zum Äquivalenzpunkt, so erhält man ein durch adsorbierte Jodionen negativ geladenes Sol. Beschreitet man den umgekehrten Weg, d. h. legt man Silbernitratlösung vor, so erweist sich das Sol durch adsorbierte Silberionen positiv geladen. Im Äquivalenzpunkt erfolgt ebenfalls vollständige Flockung. Setzt man jetzt Jodionen im Überschuß zu, so wird der Niederschlag teilweise peptisiert, das entstandene Sol ist nunmehr negativ geladen.

a) Herstellung von AgJ-Solen bei Anwesenheit oberflächenaktiver Anionen und Kationen.

Diese eben beschriebenen, zuerst von Lottermoser²¹⁾ ausgeführten und gedeuteten Versuche wurden nun unter Zusatz von oberflächenaktiven Anionen und Kationen gemacht. Als oberflächenaktive Anionen liefernde Substanz gelangte das Natriumsalz des Duodezylschwefelsäureesters, als oberflächenaktive Kationen liefernder Stoff Duodezyl-Pyridiniumbromid zur Anwendung. In den weiteren Ausführungen wird das erstere kurz mit C₁₂, das letztere mit C₁₇⁺ bezeichnet werden.

In einem Becherglas, welches mit Bichromat-schwefelsäure gereinigt war, mit einem Inhalt von 400 ccm, wurden zu

- a) 215 ccm,
- b) 220 ccm,
- c) 225 ccm

dest. Wasser 25 ccm n/10 Jodnatriumlösung²²⁾ oder n/10 Silbernitratlösung aus einer Bürette laufen gelassen. Hierzu wurden 5 ccm einer 5,5proz. Lösung der oberflächenaktiven Ionen gegeben. Ein schräg eingeführter kleiner Flügelrührer, der durch einen Elektromotor angetrie-

ben, mit hoher Tourenzahl lief, wirbelte die Lösung kräftig durcheinander. In die so vorbereitete

²¹⁾ A. Lottermoser, loc. cit. Fußnote 12.

²²⁾ Jodnatrium wurde genommen, da das Kaliumsalz des Duodezylschwefelsäureesters wesentlich schwerer löslich ist als das Natriumsalz und bei den Versuchen leicht ausgeschieden wird; siehe auch Lottermoser und Püschel, Kolloid-Z. 63, 176 (1933).

Lösung wurde zur Herstellung des Soles

a) 20 ccm, b) 25 ccm (Äquivalenz), c) 30 ccm, je nachdem, was vorgelegt worden war, n/10 Silbernitrat oder n/10 Jodnatriumlösung aus einer Bürette in dünnem Strahl einlaufen gelassen. Das Solvolumen beträgt dann am Ende der Titration 275 ccm, die Konzentration der oberflächenaktiven Ionen also 0,1 Proz.

Alle Versuche hatten das im Prinzip gleiche Ergebnis, daß die bei Anwesenheit kapillaraktiver Ionen hergestellten Sole klarer blieben, also eine größere Dispersität zeigten als ohne Zusatz, und daß im Äquivalenzpunkt nicht nur Flockung verhindert wurde, sondern der Dispersitätsgrad vollkommen erhalten blieb. Die Verhinderung der Flockung im Äquivalenzpunkt ist leicht einzusehen, da die Ladung des Jodsilbers nicht von den im Laufe der Titration veränderten Konzentrationen der Jod- und Silberionen abhängig ist, sondern von der unveränderlichen Menge der oberflächenaktiven Ionen, wie aus den anschließenden Untersuchungen hervorgehen wird.

b) Untersuchung des Ladungssinnes.

Nach diesen rein informativischen Vorversuchen wurde nun der Ladungssinn der Sole bestimmt. Die Herstellung der Sole erfolgte wie eben beschrieben. Die Ladung wurde festgestellt durch Elektrophorese im U-Rohr. Die Spannung betrug 220 Volt. Die in Tabelle III angeführten Wanderungszeiten beziehen sich auf eine Weglänge von 10 mm.

Wie aus Tabelle III hervorgeht, zeigen die Versuche der Jodsilbersolbildung unter Zusatz kapillaraktiver Stoffe, daß die Ladung des Soles nur von der Ladung des kapillaraktiven Ions bestimmt wird. Überschüssige Silber- oder Jodionen können hieran nichts ändern, im Gegenteil, ein Sol, welches ohne Zusatz eines kapillaraktiven Ions hergestellt wird und das durch Jodionen negativ geladen ist, wird durch kapillaraktive Kationen unter Teilchenvergrößerung umgeladen (Nr. 7b der Tabelle III). Ebenso wird ein durch Silberionen positiv geladenes Sol durch kapillaraktive Anionen umgeladen (Nr. 14b). Bei der Umladung muß man darauf achten, daß die Lösung des oberflächenaktiven Salzes rasch zugegeben wird, damit das Sol bei dem Zwischenstadium zu geringer oder gar keiner Ladung nicht ausflockt.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten zeigen sowohl bei Aufladung durch J' , Ag^+ , C_{12}' oder C_{17}^+ keine wesentlichen Unterschiede. Am raschesten zu wandern scheint ein Sol, welches C_{12}' und J' im Überschuß enthält (Nr. 1 und 13).

Im Äquivalenzpunkt ergibt C_{12}' ein sehr beständiges Sol, gleichgültig, ob man Ag^+ oder J' vorgelegt hat. Bei Jodüberschuß ergibt C_{17}^+ ein fast weißes Sol, gleichgültig, ob man Ag^+ oder J' vorgelegt hat, im Äquivalenzpunkt ist es blaßgelb.

Um das Verhalten von oberflächenaktiven Ionen mit demjenigen der bei photographischen Emulsionen so wichtigen Gelatine bei diesen Vorversuchen vergleichen zu können, wurden Sole unter denselben Bedingungen, aber mit Zusatz von Gelatine statt von oberflächenaktiven Ionen hergestellt. Die Konzentration der Gelatine im Sol betrug ebenfalls 0,1 Proz. Hierbei zeigte sich, daß sich mit Gelatine nur die Versuche anstellen lassen, bei denen J' vorgelegt wird. Bei J' -Überschuß (dies würde den Verhältnissen bei einer photographischen Emulsion entsprechen) und bei Äquivalenz erhält man ein sehr beständiges Sol, bei Ag^+ -Überschuß am nächsten Tage vollständige Flockung. Legt man Ag^+ vor, so entsteht sehr rasch ein grobes Sol, welches noch lange vor dem Äquivalenzpunkt ausflockt. Dieses Verhalten ist auf den amphoteren Charakter der Gelatine mit ihrem isoelektrischen Punkt bei $p_H 4,5-5,1^{23}$ zurückzuführen. Löst man reine Gelatine in Wasser (ein Versuch zeigte $p_H 5,6$), so betätigt sie sich als Säure, deren Anion das durch Silberionen aufgeladene Sol ausflockt (gegenseitige Fällung von Kolloiden). In einem weiteren Versuch wurde daher die Gelatinelösung mit Zitronensäure auf $p_H 3,2$ gebracht. Jetzt wirkt die Gelatine als Base, ihr Kation und das Sol sind gleichnamig geladen. Nunmehr gelang es tatsächlich, auch mit Silbernitratüberschuß beständige Sole zu erzeugen.

Silberzitrat ist zwar in Wasser schwerlöslich, man müßte annehmen, daß dieses ausfällt. Silberzitrat wird aber nur in alkoholischer Lösung gebildet, in wässriger Lösung bleiben Silbernitrat und Zitronensäure nebeneinander bestehen.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten dieser Sole sind sehr gering, sie betragen ca. 5' für 1 mm. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß jetzt die große Gelatinemizelle mitwandern muß. Über längere Zeiten und damit über größere Strecken ließ sich die Wanderungsgeschwindigkeit nicht beobachten, da sehr bald teilweise Flockung eintrat. Die Verhältnisse sind ja auch hierbei durch den amphoteren Charakter der Gelatine ziemlich unübersichtlich. Immerhin ließ sich noch feststellen, daß das Sol bei J' -Überschuß negativ, bei Ag^+ -Überschuß positiv geladen war.

²³) O. Gerngroß und E. Goebel, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation (Dresden und Leipzig 1933), 68; daselbst auch weitere Literatur.

Tabelle III. Ladung und Wanderungsgeschwindigkeiten von Jodsilbersolen bei Zusatz von oberflächenaktiven Anionen und Kationen.

Nr.	Vorgelegt ccm n/10		Titriert mit ccm n/10		Zusatz ccm	Ladung	Zeit
	NaJ	AgNO ₃	NaJ	AgNO ₃			
1	25			20	5 C ₁₂ ⁻	—	6' 40"
2	25			25	5 C ₁₂ ⁻	—	7' 25"
3	25			30	5 C ₁₂ ⁻	—	8' 05"
4	25			20	5 C ₁₇ ⁺	+	8' 40"
5	25			25	5 C ₁₇ ⁺	+	7' 50"
6	25			30	5 C ₁₇ ⁺	+	8' 00"
7	25			20	—	—	8' 00"
7b	25			20	nach Solbild.		
					5 C ₁₇ ⁺	+	7' 55"
8		25	20		5 C ₁₇ ⁺	+	7' 40"
9		25	25		5 C ₁₇ ⁺	+	7' 15"
10		25	30		5 C ₁₇ ⁺	+	9' 50"
11		25	20		5 C ₁₂ ⁻	—	8' 05"
12		25	25		5 C ₁₂ ⁻	—	8' 05"
13		25	30		5 C ₁₂ ⁻	—	6' 40"
14		25	20		—	+	7' 10"
14b		25	20		nach Solbild.		
					5 C ₁₂ ⁻	—	7' 00"

c) Verhalten der Sole bei Belichtung.

Bei Belichtung der fertigen Sole mit Tageslicht wurde folgende interessante Beobachtung gemacht: Bekanntlich läuft Jodsilber im Gegensatz zu Chlor- und Bromsilber nicht an, sondern erst wenn es mit einem geeigneten Halogenakzeptor, z. B. Silbernitrat, zusammengebracht wird²⁴⁾. Mit Ag⁺-Überschuß hergestellte Jodsilbersole laufen demnach an. Bei Zusatz von C₁₂⁻ oder C₁₇⁺ aber erweist sich weder das Sol, noch das nach mehreren Tagen teilweise abgesetzte Sediment trotz anwesender überschüssiger Ag⁺ als lichtempfindlich. Im Gegensatz hierzu ist dies der Fall bei Gelatinezusatz. Eine Deutung dieses Ergebnisses wird im theoretischen Teil versucht werden.

2. Photochemische Versuche.

a) Mit reinen AgBr-Solen.

Die zu den Untersuchungen verwandten AgBr-Sole waren hinsichtlich der Konzentration die gleichen wie das von Schwarz²³⁾ benutzte Sol. Es wurden drei verschiedene Sole hergestellt, und zwar:

Sol 1: Durch langsames Einlaufenlassen von 500 ccm einer n/125 Silbernitratlösung in 500 ccm einer n/100 Natriumbromidlösung (Natriumbromid aus demselben Grunde wie Fußnote 22) unter kräftigem Rühren mit dem weiter oben angegebenen Rührer.

²⁴⁾ Handbuch der Photographie von H. W. Vogel, Bd. I, Teil 1, S. 51 (Berlin 1928).

²⁵⁾ Schwarz, loc. cit. Fußnote 11.

Sol 2: In der gleichen Weise hergestellt wie Sol 1, nur enthielt die n/100 Natriumbromidlösung C₁₂⁻ in einer Konzentration von 0,2 Proz.

Sol 3: In der gleichen Weise hergestellt wie Sol 1, nur enthielt die n/100 Natriumbromidlösung C₁₇⁺ in einer Konzentration von 0,2 Proz.

Sol 1 entspricht also vollkommen dem von Schwarz angewandten; es handelt sich um ein durch Br⁻ negativ geladenes Sol. Sol 2 ist ein durch C₁₂⁻ negativ, Sol 3 ein durch C₁₇⁺ positiv geladenes Sol.

Als Entwickler mit reduzierenden Anionen diente der Schwarz'sche Hydrochinonentwickler folgender Zusammensetzung, welcher mit R⁺ bezeichnet werden soll:

Wasser	200 ccm
Hydrochinon	2 g
Natriumsulfit wasserfrei	2 g
Atznatron	1,6 g

Als Entwickler mit reduzierenden Kationen kam eine ebenfalls 1proz. Hydrazinhydratlösung zur Anwendung, im folgenden mit R⁺ bezeichnet.

Je 10 ccm der Sole 1—3 kamen in eine Reihe von mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigter Reagenzgläser und wurden wie in Tabelle IV angegeben behandelt.

Die Belichtung erfolgte durch eine Bogenlampe (6 Amp.) in 50 cm Abstand, Belichtungsdauer 1 Minute. Natriumnitrat statt Kaliumnitrat wurde aus denselben Gründen angewandt, wie in Fußnote 22 angegeben. Hierbei ist zu bemerken, daß Sol 3 durch den Salpeterzusatz nicht koagulierte (Versuch 3f und 3g der Tabelle IV). Die Versuchsreihen waren gut reproduzierbar.

Tabelle IV. Photochemische Versuche an reinen AgBr-Solen unter Zusatz von C_{12}' - und C_{17}' -Ionen.

Vorbehandlung	Zusatz	Redukt.-beginn
Sol 1 a Vergleichslösung		
b unbelichtet	1 ccm R'	7 Min.
c unbelichtet	1 ccm R ⁺	3 Min.
d belichtet	1 ccm R'	sofort
e belichtet	1 ccm R ⁺	1 Min.
f unbelichtet, koagulierte mit 1 ccm NaNO ₃ 1 Proz.	1 ccm R'	15 Sek.
g unbelichtet, koagulierte mit 1 ccm NaNO ₃ 1 Proz.	1 ccm R ⁺	10 Min.
Sol 2 a Vergleichslösung		
b unbelichtet	1 ccm R'	8 Min.
c unbelichtet	1 ccm R ⁺	2 1/2 Min.
d belichtet	1 ccm R'	sofort
e belichtet	1 ccm R ⁺	1 Min.
f unbelichtet, koagulierte mit 1 ccm NaNO ₃ 1 Proz.	1 ccm R'	12 Sek.
g unbelichtet, koagulierte mit 1 ccm NaNO ₃ 1 Proz.	1 ccm R ⁺	11 Min.
Sol 3 a Vergleichslösung		
b unbelichtet	1 ccm R'	sofort
c unbelichtet	1 ccm R ⁺	20 Min.
d belichtet	1 ccm R'	sofort
e belichtet	1 ccm R ⁺	20 Min.
f unbelichtet, versetzt mit 1 ccm NaNO ₃ 1 Proz.	1 ccm R'	sofort
g unbelichtet, versetzt mit 1 ccm NaNO ₃ 1 Proz.	1 ccm R ⁺	20 Min.

Was zunächst die Versuche mit negativen Solen anlangt, so sind diese eine vollständige Bestätigung der Schwarz'schen Versuche: Das negativ geladene Sol wird von R' ohne Belichtung nur sehr langsam reduziert, nach Belichtung sofort. Dieser Befund geht parallel dem Entwicklungsvorgang in der praktischen Photographie. R⁺ reduziert auch ohne Belichtung schneller, nach Belichtung erfolgt katalytische Beschleunigung durch die gebildeten Silberkeime.

Wie ein Vergleich des Verhaltens der Sole 1 und 2 lehrt, ist es ganz gleichgültig, ob die Solteilchen ihre Ladung dem J' oder dem C₁₂' zu verdanken haben. Für ihr Verhalten maßgebend ist eben nur die negative Ladung, wenigstens im Rahmen dieser Versuche. Die durch Natriumnitrat koagulierten Sole (Versuche f und g bei den Solen 1 und 2) werden von R' sofort reduziert, da die negative Ladung aufgehoben ist, während folgerichtig R⁺ langsamer reduziert, die elektrostatische Anziehung zwischen negativ geladenen Solteilchen und R⁺ ist nicht mehr vorhanden.

Ein direkt umgekehrtes Verhalten zeigen die positiv geladenen Sole: Mit R' erfolgt sofort Reduktion, auch ohne Belichtung, die sonst vorhandene Abstoßung ist jetzt nicht nur auf-

gehoben, sondern es findet Anziehung statt. Nunmehr wird R⁺ abgestoßen; auch nach Belichtung kann keine Reduktion eintreten, da ja durch die Belichtung an der positiven Ladung der Solteilchen nichts geändert wird. Die Versuche f und g bei Sol 3 kann man mit denjenigen von Sol 1 und 2 nicht vergleichen, da keine Koagulation eintritt, sie müssen daher dasselbe Verhalten zeigen wie 3b und 3c, was auch der Fall ist.

Schwarz kündigt in seiner Veröffentlichung²⁶⁾ eine weitere an, die sich mit durch Ag⁺-Ionen positiv geladenen Bromsilberteilchen befassen soll. Leider ist diese Veröffentlichung bis heute noch nicht erfolgt. Es wäre sehr interessant zu erfahren, welchen Kunstgriff Schwarz angewandt hat, um Störungen durch das leicht reduzierbare Silberion zu verhindern. Ein Vergleich der Ergebnisse dieses Teiles seiner Versuche mit denjenigen von Sol 3 ist nur insoweit möglich, als er in seiner angeführten Veröffentlichung erste ganz kurze Angaben vorausschickt. Demnach kann er ebenfalls an positiven Solen keinen Entladungseffekt beobachten, auch dann nicht, wenn positive Reduktor-Ionen einwirken. Diese kurzen Angaben decken sich mit den obigen Ergebnissen.

b) Photochemische Versuche mit photographischen Schichten des Handels.

Nach den günstigen Aussichten der bisherigen Versuche war es verheißungsvoll, den Einfluß oberflächenaktiver Ionen auch auf photographische Emulsionen zu untersuchen; und zwar wurde zunächst die Einwirkung auf lichtempfindliche Schichten des Handels einer näheren Betrachtung unterzogen. Weiches Bromsilberpapier der Agfa wurde unter einer Goldberg'schen Detailplatte²⁷⁾ belichtet, 2 Minuten in den Lösungen der Salze gebadet und in einem Hydrochinon-Entwickler folgender Zusammensetzung hervorgerufen:

Wasser	1000 ccm
Natriumsulfit wasserfrei .	50 g
Hydrochinon	10 g
Pottasche	60 g
Bromkalium	0,5 g

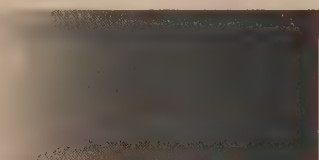
Als Unterbrecher diente ein 2proz. Essigsäurebad. Eine charakteristische Auswahl der Prüflinge ist in Fig. 2 zusammengestellt. Ein Vorbad von C₁₂' hat keine sichtbare Einwirkung (Probe 2), auch nicht bei Steigerung der Konzen-

²⁶⁾ Schwarz, loc. cit. Fußnote 11.
²⁷⁾ E. Goldberg, Der Aufbau des photographischen Bildes, 2. Aufl. (Halle 1925), S. 71.

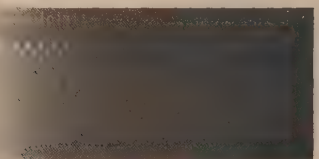
tration bis auf 5 Proz.! Die Entwicklung verläuft ganz normal wie bei einem Vergleichsstreifen, der in Wasser vorgebadet wurde (Probe 1); auch das Endergebnis ist das gleiche.



Probe 1. 2 Minuten in Wasser.
3 Minuten entwickelt.



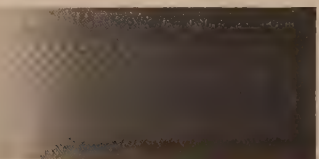
Probe 2. 2 Minuten C_{12}^- m/1000.
3 Minuten entwickelt.



Probe 3. 2 Minuten C_{17}^+ m/10000.
3 Minuten entwickelt.



Probe 4. 2 Minuten in Wasser.
45 Sekunden entwickelt.



Probe 5. 2 Minuten C_{17}^+ m/1000.
45 Sekunden entwickelt.

Fig. 2

Ein ganz anderes Verhalten bewirkt ein Vorbad von C_{17}^+ . Die Entwicklung beginnt bereits nach 4—6 Sekunden und geht derartig rasch vonstatten, daß bereits nach 45 Sekunden beinahe der Endzustand erreicht ist. Normalerweise beginnt die Entwicklung erst nach 27—28 Sekunden. Die Inkubationszeit ist also ganz bedeutend vermindert, außerdem setzt eine starke Beschleunigung der Entwicklung ein. Bei der normalen Entwicklungszeit von 3 Minuten tritt bereits leichter Schleier auf (Probe 3).

Um die Entwicklungsbeschleunigung zu veranschaulichen, wurde ein zweiter Streifen nur 45 Sekunden entwickelt (Probe 5), und mit einem in Wasser vorgebadeten Streifen verglichen (Probe 4).

Angesichts der Kompliziertheit und häufig mangelnden Reproduzierbarkeit derartiger photochemischer Versuche wurden andere Gradationen und andere Fabrikate von Bromsilberpapieren denselben Versuchen unterzogen, um das Ergebnis (wenigstens qualitativ) unbedingt sicher zu stellen. In allen Fällen trat dieselbe Erscheinung auf, womit die große Entwicklungsbeschleunigung durch Duodezyl-Pyridiniumbromid und damit wohl wahrscheinlich durch alle ähnlichen grenzflächenaktiven Kationen als Tatsache gelten darf (Tab. V).

Tabelle V. Hydrochinon-Entwicklung verschiedener Bromsilber-Papiersorten mit m/1000 Lösungen von C_{12}^- und C_{17}^+ als Vorbad.

Probe	Papiersorte	Vorbad			Inkubationszeit		Entwickl.-Zeit
		H_2O	C_{12}^-	C_{17}^+	H_2O	C_{17}^+	
1	Brovira W	2'			27''		3'
2	Brovira W		2'		28''		3'
3	Brovira W			2'	5''		3'
4	Brovira W	2'			28''		45''
5	Brovira W			2'	5''		45''
10a	Brovira N	2'			21''		45''
10b	Brovira N			2'	9''		45''
11a	Brovira H	2'			21''		45''
11b	Brovira H			2'	6''		45''
12a	Brovira E	2'			21''		45''
12b	Brovira E			2'	6''		45''
13a	Bromosa H	2'			18''		45''
13b	Bromosa H			2'	5''		45''
14a	Bromosa H						
	and. Em. Nr.	2'			17''		45''
14b	Bromosa H			2'	4''		45''
	and. Em. Nr.						
15a	Orthobrom W	2'			29''		45''
15b	Orthobrom W			2'	6''		45''
16a	Orthobrom N	2'			23''		45''
16b	Orthobrom N			2'	5''		45''

Vergleich der Entwicklungsbeschleunigung durch ein Vorbad von $m/1000$ stel C_{17}^{+} bei Entwicklung mit Hydrochinon, Brenzkatechin und Glyzin.

Probe 4. 2 Minuten in Wasser.

Probe 5. 2 Minuten C_{17}^{+} $m/1000$.



45 Sekunden Hydrochinon.

Probe 6.

Probe 7.



45 Sekunden Brenzkatechin.

Probe 8.

Probe 9.



45 Sekunden Glyzin.

Fig. 3

Diese Entwicklungsbeschleunigung erinnert an diejenige von basischen Farbstoffen. Da Lüppo-Cramer²⁸⁾ angibt, daß diese Beschleunigung der Entwicklung nur bei Hydrochinon (para-Dioxy-Benzol) erfolgt, wurden dieselben Versuche mit dem isomeren Brenzkatechin (ortho-Dioxy-Benzol) und einem anderen, langsam arbeitenden Entwickler, dem Glycin (para-Oxyphenyl-Amidoessigsäure) wiederholt. Die Zusammensetzung der Entwickler war dieselbe wie bei dem oben angegebenen Hydrochinonentwickler, nur wurde das Hydrochinon durch eine gleiche Gewichtsmenge Brenzkatechin und Glyzin ersetzt. Tatsächlich ist die Beschleunigung bei Brenzkatechin bedeutend geringer (Proben 6 und 7), und für Glyzin gilt dies in noch etwas stärkerem Maße (Proben 8 und 9). Parallel hier-

mit geht die Verlängerung der Inkubationszeit, die von 5 Sekunden für Hydrochinon auf 10 Sekunden für Brenzkatechin und auf 15—16 Sekunden für Glyzin heraufgesetzt ist, wohlgemerkt bei gleicher Inkubationszeit für alle drei Entwickler bei Wasservorbad (Tabelle VI).

Tabelle VI. Inkubationszeit bei einem Vorbad von $m/1000$ C_{17}^{+} unter Verwendung von Hydrochinon, Brenzkatechin und Glyzin als Entwickler.

Probe	Papier-sorte	Vorbad		Inkuba-tionszeit		Entwicklungszeit und Entwickler
		H_2O	C_{17}^{+}	H_2O	C_{17}^{+}	
4	Brovira W	2'		28''		45'' Hydrochinon
5	Brovira W		2'		5''	45'' Hydrochinon
6	Brovira W	2'		28''		45'' Brenzkatech.
7	Brovira W		2''		10''	45'' Brenzkatech.
8	Brovira W	2'		28''		45'' Glyzin
9	Brovira W		2'		16''	45'' Glyzin

²⁸⁾ Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. 18, 163 (1916); 19, 17 (1916); Photogr. Korresp. 52, 232 (1916).

3. Emulsionsversuche.

a) Allgemeines.

Die bisherigen Versuche lassen neben den sowohl bei C_{12}' als auch bei C_{17}^+ vorhandenen Einwirkungen auf Halogensilbersole einen besonderen Einfluß des Duodezyl-Pyridiniumbromides in photochemischer Hinsicht erkennen. Im Sinne der in der Einleitung behandelten Oberflächenentladungstheorie kann man sich vorstellen, daß die Abtrennungsarbeit der Lichtquanten verkleinert werden muß, wenn man die negative Ladung des Bromsilberkorns durch C_{17}^+ verringert. Gleichbedeutend hiermit wäre eine Empfindlichkeitssteigerung. Man bekäme also einen ähnlichen Effekt wie bei der Hypersensibilisierung durch Vorbelichten. Es müßte also möglich sein, fertige lichtempfindliche Schichten durch Baden in Lösungen von C_{17}^+ zu hypersensibilisieren oder die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen bei deren Herstellung zu erhöhen. Informatorische Versuche durch Baden und Wiedertrocknen fertiger Schichten hatten das bei solchem Vorgehen häufig eintretende Ergebnis, daß bei der nachfolgenden Belichtung und Entwicklung Flecken und andere Störungen [Wassereffekt²⁹⁾] auftraten. Außerdem ist es in vielen Fällen nicht gleichgültig, ob ein bestimmter Zusatz bereits bei der Emulsionsherstellung gemacht wird oder ob man ihn nachträglich auf die fertige Schicht einwirken läßt. Auch ist einem die genaue Zusammensetzung käuflicher fertiger Schichten nicht bekannt, so daß man niemals beurteilen kann, inwieweit auftretende Störungen auf diesen Umstand zurückzuführen sind.

Aus diesen verschiedenen Gründen wurde zur Emulsionsherstellung geschritten. Rezepte zur Bereitung von Bromsilberemulsionen sind im Laufe der Zeit sehr viele bekannt geworden. Hier sei nur verwiesen auf die heute im Prinzip immer noch angewandten Vorschriften von Eder³⁰⁾. Miyata³¹⁾ beschreibt sehr eingehend das von ihm angewandte Verfahren zur reihenmäßigen Herstellung von kleinen Emulsionsmengen im Laboratoriumsmaßstab zu Versuchszwecken. Er benutzt das Silberoxydammoniak-Verfahren mit folgender Vorschrift:

²⁹⁾ J. M. Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, Bd. II, Teil 1: Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren (Halle 1927), 48, Fußnote 1.

³⁰⁾ J. M. Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, 5. Aufl., Bd. III, Teil 2 (Halle 1903).

³¹⁾ M. Miyata, Bromsilberemulsionen, Sonderdruck aus Mem. Coll. Eng. Kyōto Univ. 6, 165 (1930); 8, 117 (1934).

Lösung A Gelatinelösung 12,5proz.	40 ccm
n/1 Bromkaliumlösung	10 ccm
n/1 Jodkaliumlösung	0,5 ccm
Lösung B n/1 (für Ag^+) Silberoxydammon.	10 ccm

Lösung B in feinem Strahl innerhalb 9 Sekunden in Lösung A einlaufen lassen, eine Stunde bei 50° behandeln, über Nacht erstarren lassen. Am nächsten Tage wird die Gallerte zerkleinert, dann 2 Stunden gewässert, 1 Stunde bei 50° nachbehandelt und nun Proben vergossen. Bei den nachstehenden Untersuchungen kam das gleiche Emulsionsrezept zur Anwendung. Zunächst soll die Herstellungs- und Behandlungsweise der Emulsion, sowie die dabei verwendeten Apparaturen beschrieben werden.

b) Herstellung und Behandlung der Bromsilber-Gelatine-Emulsionen.

Der Thermostat. Zum Aufschmelzen und zur Wärmebehandlung der Emulsionsproben diente ein Thermostat. Dieser bestand aus einem emaillierten Topf von 40 cm Durchmesser und wurde mit dest. Wasser gefüllt. In diesen wurde ein Einsatz aus Kupferblech eingehängt, der es gestattet, 8 Emulsionsproben auf einmal unterzubringen und vor dem Umkippen zu schützen (Fig. 4). Die Spuren von Kupferionen, die sich im Thermostatenwasser lösen, schützen dieses gleichzeitig gegen Bakterienwachstum. Ein Tauchsieder von 1000 Watt diente zum An- und Nachheizen, und ein veränderliches Vertex-Kontaktthermometer in Verbindung mit einem Relais hielt die Temperatur konstant. Die auftretenden Temperaturschwankungen wurden mit einem Beckmann-Thermometer über einen längeren Zeitraum verfolgt. Die größten Schwankungen betrugen $1/10^\circ$. Für Messungszwecke, z. B. für Leitfähigkeit, kann diese Temperaturschwankung bereits zu Fehlern führen, und man vermeidet daher Tauchsieder wegen ihrer verhältnismäßig großen Wärmekapazität, während die



Fig. 4. Thermostateinsatz mit 8 Emulsionsgefäßen.

geringen Pendelungen um den Mittelwert über einen längeren Zeitraum sich gegenseitig ausgleichen und daher für den vorliegenden Zweck belanglos sind. Ein kräftiger Motor trieb den exzentrisch angebrachten Flügelrührer an und sorgte für gleichmäßige Temperatur. Ein geteilter Kupferdeckel schloß den Thermostaten nach oben ab. Die Wärmeisolation am Boden und den Seiten erfolgte durch Filz.

Der Emulsionsansatz. Je 5 g Gelatine in Pulverform wurden in weithalsigen Steilbrustflaschen von 100 ccm Inhalt eingewogen und mit 40 ccm dest. Wasser übergossen. Hierzu kamen 10 ccm n/1 Bromkaliumlösung und aus einer graduierten 1 ccm-Pipette 0,5 ccm n/1 Jodkaliumlösung. Nach halbstündigem Quellen wurde die Gelatine durch Einhängen der Flaschen in den Thermostaten geschmolzen. Bei rotem Licht wurden nunmehr 10 ccm n/1 Silberoxydammoniaklösung aus einer Pipette innerhalb 9 Sekunden einlaufen gelassen und hierbei kräftig umgeschwenkt. Die Proben blieben gut verschlossen 1 Stunde im Thermostaten; aller 10 Minuten wurde durchgeschüttelt.

Das Zerkleinern der Emulsionsgallerte. Die erste Reifung wurde unterbrochen durch Ausgießen der Proben in Glasschalen 7×10 cm, die in Eiswasser standen. Nach 30 Minuten erfolgte das in der Technik sogenannte „Nudeln“: die Gallerteplatten wurden aus den Schalen gehoben, auf einer Spiegelglasscheibe mit einem V 2 A-Stahlmesser zunächst in Streifen und dann in Würfel von ca. 3 mm Kantenlänge geschnitten. Diese Verfahrensweise hat den Vorteil, daß gar keine Verluste an Emulsion auftreten und sehr sauberes und rasches Arbeiten möglich ist.

Das Waschen der Emulsion. Mit Hilfe eines Pulvertrichters wurden die Würfel in Steilbrustflaschen von 500 ccm Inhalt gespült. In diese wurde ein Spülrohr eingesetzt und mit einem Stück Leinen und Gummiband verschlossen, wie aus Fig. 5 ersichtlich ist. Das Spülrohr wurde mit der Wasserleitung verbunden und der Druck so eingestellt, daß die Würfel aufgewirbelt wurden und jeder für sich im Wasser schwamm. Das Wasser trat durch das Leinen und lief über, während die Würfel zurückgehalten wurden. Diese einfache Methode des Auswaschens hat sich im Laufe der Untersuchungen sehr bewährt und geht rasch von statten. Man kann eine ganze Batterie von Flaschen auf einem mit dem Ausguß verbundenen Ablaufblech vereinigen und mit einem Verteilerrohr speisen.

Die Nachreifung. Das Zurückbringen der Würfel in die selbstverständlich inzwischen ge-



Fig. 5. Emulsionsauswaschgefäß.

reinigten Emulsionsgefäße ließ sich mit einem Pulvertrichter ebenfalls leicht bewerkstelligen. Das Aufschmelzen im Thermostaten erfolgte unter dauernder Bewegung innerhalb weniger Minuten. Die Zeit von einer Stunde für die zweite Reifung wurde gerechnet vom Erreichen der gewünschten Temperatur ab.

Das Gießen und Trocknen der Emulsion. Das Gießen erfolgte in bekannter Weise auf Glasplatten, die auf einer nivellierten Spiegelglasscheibe lagen. Auf je 100 qcm Oberfläche kamen 5 ccm Emulsion. Gleichmäßiges Verteilen erfolgte mit einem stumpfwinklig gebogenen Glasstab. Um gutes Haften der Schicht am Glas zu erzielen, erfolgte die übliche Vorpräparation der Glasplatten durch Eintauchen in eine Lösung von 3 g Gelatine und 1 g Chromalaun in 1 Liter Wasser³²⁾. Härte- und andere Zusätze zur Emulsion selbst unterblieben, um Komplikationen so weit als irgend möglich zu vermeiden. Nach 10 Minuten waren die Proben genügend erstarrt. Getrocknet wurden die Proben in einem Trockenschrank folgender Bauart (siehe Fig. 6). Die Frischluft tritt ein durch ein doppeltes Filtertuch F, welches zwischen

³²⁾ Siehe z. B. H. W. Vogel, Handbuch der Photographie, 1. Bd., 2. Teil, S. 42.

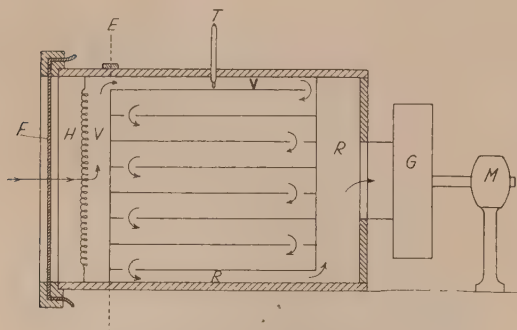


Fig. 6. Trockenschrank.

zwei Rahmen gespannt ist, und geht durch einen Heizkörper durch. Der Heizkörper H besteht aus käuflichem Geflecht von Widerstandsdraht und Asbestschnur. Von einem Vorraum V aus mit Thermometer T streicht die Luft im Zickzack von oben nach unten durch die herausziehbaren Fächer, deren Boden abwechselnd auf einer und auf der anderen Seite einen 3 cm breiten Schlitz aufweist. Aus einem besonderen Raum R wird die Luft durch ein kräftiges Gebläse G, welches mit einem $\frac{1}{3}$ PS-Motor M gekuppelt ist, abgesogen. Der Teil des Schrankes, der das Luftfilter und den Heizkörper enthält, gleitet in der Ebene E in einem Metallfalz und kann nach oben geschoben oder ganz herausgenommen werden; hierdurch werden die einzelnen Fächer zugänglich, und der Schrank ist in geschlossenem Zustand vollkommen lichtdicht. In dem angegebenen Trockenschrank wird eine sehr gleichmäßige und staubfreie Trocknung der Proben erzielt. Die Höchstdauer betrug 1 Stunde bei 32° . Diese Temperatur liegt um ca. 5° über dem Schmelzpunkt der Emulsion, infolge der Verdunstungskälte wird sie aber anstandslos vertragen.

Die Prüfung der Probestreifen. Die Ausprüfung der Probestreifen erfolgte mit einem zur Verfügung stehenden Mehrfachsensitometer von Kieser³³⁾, das die gleichzeitige Belichtung von 8 Plattenstreifen im Format 26×180 mm gestattet. Dieses aus dem Scheiner-Sensitometer weiter entwickelte Instrument arbeitet mit Zeitskala und intermittierender Belichtung. Die Belichtungszeit beträgt 60 Sekunden bei 78 Umdrehungen. Die bekannten Nachteile dieser Verfahrensweise³⁴⁾ treten bei nur vergleichenden Untersuchungen nicht störend in Erscheinung, besonders wenn es sich, wie bei den vorliegenden

Versuchsreihen um in der Grundzusammensetzung und Herstellungsweise gleiche Emulsionen handelt. Als Entwickler diente die genormte Metol-Hydrochinon-Vorschrift³⁵⁾, und zwar wurde fünf Minuten nach der Pinsel-Methode entwickelt. Als Empfindlichkeitszahl wird dasjenige Feld des Sensitometerstreifens angegeben, dessen Dichte 0,1 über dem Schleier beträgt. Die Schwärzungsmessungen erfolgten mit dem Zeiß-Pulfrich-Photometer.

Auswahl einer geeigneten Gelatine und Feststellung der Auswaschzeit. Nach einer Reihe von Vorversuchen wurde aus einer größeren Anzahl von Gelatinen verschiedener Fabrikate Sud 6092 der Firma Stoeb ausgewählt. Diese Gelatine lieferte mit dem vorstehend beschriebenen Emulsionsverfahren die klarsten Schichten bei guter Gradation.

Bei diesen Versuchen waren die Emulsionsnadeln regelmäßig über Nacht (14 Stunden) gewässert worden. Das ganze Verfahren nahm so zwei Tage in Anspruch. Es wurde daher versucht, die Auswaschzeit herabzudrücken und die Versuche, wenn möglich, innerhalb eines Tages durchzuführen. Als Kriterium dienten p_H -Messungen, die über den Fortschritt des Auswaschens in bezug auf Ammoniak Aufschluß geben:

Auswaschzeit 20 Stunden . p_H 7,15

Auswaschzeit 2 Stunden . p_H 7,90

Bereits nach 2 Stunden ist also das bei der Umsetzung des Silberoxydammoniaks mit Bromkalium entstandene Ammoniak praktisch vollständig ausgewaschen. Die geringe, noch verbleibende Alkalität ist für die zweite Reifung nur von Vorteil. Sämtliche Emulsionen wurden daher zwei Stunden ausgewaschen und vom Ansatz bis zum Trocknen der Probestreifen an einem Tage fertiggestellt.

c) Einfluß von C_{12}' und C_{17}^+ auf photographische Emulsionen.

a) Gewöhnliche, nur blauempfindliche Emulsionen. Nachdem die Arbeitsweise der Emulsionsbereitung feststand und zu guten Ergebnissen führte, konnte der Einfluß oberflächenaktiver Ionen auf Emulsionen untersucht werden. Der Zusatz erfolgte zunächst bei der Nachdigestion, sobald die Emulsion geschmolzen war, in Form von 10 ccm 1proz. und 0,1proz. Lösung von C_{12}' und C_{17}^+ . Bei der Vergleichsprobe wurden 10 ccm Wasser zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII zusammengestellt.

³⁵⁾ DIN 4512, Negativmaterial für bildmäßige Aufnahmen.

³³⁾ K. Kieser, Photogr. Korresp. 52, 150 (1916).

³⁴⁾ Eine Zusammenstellung der sensitometrischen Apparate und ihrer Fehlerquellen siehe bei A. Odenrants, Z. wiss. Photogr. 16, 69 (1916).

Zunächst sollen die Versuche 1—5 betrachtet werden. Ein wesentlicher Einfluß von C_{12}' ist nicht erkennbar, außer einer geringen Verminderung der Empfindlichkeit. Dieser Befund stimmt überein mit den photochemischen Versuchen am reinen Bromsilbersol und beim Baden belichteter Schichten vor der Entwicklung.

Die auf Seite 328 erläuterte theoretische Annahme, daß auf Grund der Oberflächenentladungstheorie durch oberflächenaktive Kationen eine Empfindlichkeitssteigerung möglich sein müßte, ist nicht nur ausgeblieben, sondern hat sich sogar in das Gegenteil verkehrt: ein Rückgang der Empfindlichkeit von 13 (Nr. 1) auf 9 (Nr. 4) bedeutet einen solchen auf die knappe Hälfte, da drei Felder der halben Empfindlichkeit entsprechen. Die Zunahme des Schleiers mit steigenden Mengen von C_{17}^{+} -Ionen dagegen ist nicht verwunderlich und stimmt mit den anderen photochemischen Versuchen überein.

Die Gelatine als amphoterer Elektrolyt bedingt einen verschiedenen Aufbau des kompli-

zierten Komplexes Gelatine—Bromsilberkorn— Br^{-} , C_{17}^{+} - und andere Ionen, je nachdem, auf welcher Seite des isoelektrischen Punktes der Gelatine man arbeitet³⁶). Es wurden daher weitere Versuche mit Zusatz von Zitronensäure gemacht. Zitronensäure wurde genommen, weil sie als „photographische“ Säure in der Emulsions-technik seit langem bekannt und bewährt ist. Ein Zusatz von 0,5 ccm einer Zitronensäurelösung 1:1 ergab ein p_H der Emulsion von 4,4 (Nr. 6 der Tabelle VII). Da dieser Wert dem isoelektrischen Punkt der Gelatine³⁶) noch recht nahe liegt, wurde in einer weiteren Probe 1 ccm der Zitronensäurelösung 1:1 zugegeben. Damit wurde p_H 3,9 erreicht (Nr. 7 der Tabelle 7). Allerdings wurde gleichzeitig die Empfindlichkeit um 6 Felder, also auf den vierten Teil heruntergedrückt. Gab man jetzt C_{17}^{+} zu (Nr. 8 und 9 der Tabelle VII), so war zwar sowohl die Empfindlichkeitsverringering, wie auch der Schleier etwas geringer, aber das Bild war praktisch das gleiche wie auf der anderen Seite des isoelektrischen Punktes.

Tabelle VII. Einfluß von C_{12}' und C_{17}' auf Bromsilberemulsionen.

Nr.	Zusatz	Empfindlichkeit*)	Schleier	p_H
1	10 ccm Wasser (Vergleichsemulsion)	13	0,15	7,9
2	10 ccm 0,1proz. Lösung von C_{12}'	12	0,12	7,9
3	10 ccm 1proz. Lösung von C_{12}'	12	0,11	7,9
4	10 ccm 0,1proz. Lösung von C_{17}^{+}	9	1,36	7,9
5	10 ccm 1proz. Lösung von C_{17}^{+}	**)	1,96	7,9
6	0,5 ccm Zitronensäurelösung 1:1 + 10 ccm Wasser	12	0,09	4,4
7	1 ccm Zitronensäurelösung 1:1 + 10 ccm Wasser	6	0,09	3,9
8	1 ccm Zitronensäurelösung 1:1 + 10 ccm 0,1proz. Lösung von C_{17}^{+}	5	0,14	3,9
9	1 ccm Zitronensäurelösung 1:1 + 10 ccm 1proz. Lösung von C_{17}^{+}	**)	1,89	3,9

*) Wie im Text erwähnt, dient als Maß der Empfindlichkeit dasjenige Feld des Sensitometerstreifens, dessen Dichte 0,1 über dem Schleier liegt.

**) Infolge des starken Schleiers war die Empfindlichkeitszahl nicht meßbar.

Die Messungen der Wasserstoffionenkonzentrationen erfolgten mit der Chinhydronelektrode und dem Ionometer der Firma Lautenschläger. Die Versuche 1—9 stellen das Mittel aus mindestens zwei Meßreihen dar. Die Reproduzierbarkeit war ausreichend.

Kurz zusammengefaßt sagt Tabelle VII aus, daß C_{12}' keinen sichtbaren Einfluß auf Bromsilberemulsionen ausübt, während C_{17}^{+} einmal die Empfindlichkeit drückt, zum anderen einen mit der Menge des Zusatzes steigenden starken Schleier gibt, und zwar auf beiden Seiten des isoelektrischen Punktes der Gelatine.

Die starke Beschleunigung der Entwicklung durch C_{17}^{+} , die weiter oben S. 326 beschrieben und näher untersucht wurde, zeigt sich auch bei Zusatz des C_{17}^{+} zur Emulsion.

β) Farbenempfindliche Emulsionen. Fajans und Wolff³⁷) stellten fest, daß das negativ geladene Eosin-Anion (Eosin ist das Natriumsalz des Tetrabromfluoreszeins) vom Bromkörper nicht merklich, vom Silberkörper aber stark adsorbiert wird, und erklären dies mit der Bildung von Eosinsilber bei Überschuß von Ag^{+} -Ionen; Eosinsilber wird aber an den Bromsilberteilen stark adsorbiert, während das beim Farbstoff-

³⁶) O. Gerngroß und E. Goebel, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation (Dresden und Leipzig 1933), 63.

³⁷) K. Fajans und H. Wolff, Z. anorg. allg. Chem. **137**, 221—245; Z. Elektrochem. **29**, 495; zusammenfassende Darstellung bei K. Fajans, Adsorptionsindikatoren für Fällungstitrations in „Die Chemische Analyse“, 33. Bd.; Neuere maßanalytische Methoden (Stuttgart 1935).

anion kaum der Fall ist. Ähnliches beobachtet man bei Emulsionen, die man durch Zusatz von Erythrosin (Na-Salz des Tetraiodfluoreszeins) für gelb und grün empfindlich macht: Je geringer der Bromionenüberschuß, um so mehr Farbstoff wird aufgenommen und die Farbenempfindlichkeit wird um so besser. Mit Überschuß von Silberionen müßte sich eine ganz bedeutende Steigerung der Farbenempfindlichkeit erzielen lassen. Wie aber schon auf S. 320 ausgeführt, muß aus anderen Gründen ein Überschuß von Silberionen vermieden werden. Es wurde daher die Wirkung von oberflächenaktiven Kationen auf die Aufnahme von Erythrosin untersucht, um, wenn möglich, hiermit eine Steigerung der Farbenempfindlichkeit zu erreichen. Die anzuwendenden Konzentrationen mußten allerdings wesentlich unter den bei den vorhergehenden Versuchen liegen, um keinen störenden Schleier auftreten zu lassen. Die geringste bei der Versuchsreihe Tabelle VII angewandte Konzentration betrug 0,5 Millimol pro Liter Emulsion. Ein Versuch mit der um eine Zehnerpotenz geringeren Konzentration von 0,05 Millimol zeigte keinen Schleier mehr. Diese Konzentration an C_{17}^{+} ist aber noch doppelt so groß wie die übliche, auch bei den folgenden Versuchen angewandte Farbstoffkonzentration³⁸⁾.

Die Herstellung der Emulsion erfolgte in derselben Weise wie bei den vorigen Versuchen.

Da die Angaben über den Zeitpunkt des Farbstoffzusatzes in der Literatur schwanken, wurden zunächst drei Ansätze gemacht:

Nr. 1. Vergleichsemulsion ohne jeden Zusatz.

Nr. 2. Nach dem Waschen und Schmelzen 0,5 ccm Erythrosin 1:400.

Nr. 3. Gleich nach dem Ansatz 0,5 ccm Erythrosin 1:400.

Die Prüfung der Farbenempfindlichkeit erfolgte durch Aufnahme einer Farbentafel der früheren Höchster Farbwerke, die mit einer mit konstanter Spannung brennenden 500-Watt-Projektionslampe beleuchtet war (siehe Fig. 7). Hierzu sei ausdrücklich bemerkt, daß es nur auf Vergleichswerte ankam. Entwickelt wurde genau so wie auf S. 330 angegeben. Die Dichtemessung der einzelnen Felder wurde ebenfalls mit dem Pulfrich-Photometer von Zeiss vorgenommen. Die Werte sind in Tabelle VIII enthalten. Fig. 8 veranschaulicht sehr schön die viel höhere Gelbempfindlichkeit, die man erhält, wenn die Zugabe des Farbstoffes gleich nach dem Ansatz gemacht wird. Hierauf hat bereits K. Kieser hingewiesen³⁹⁾. Die Blauempfindlichkeit ist stark gedrückt, die Grünlücke fast nicht vorhanden. Bei den weiteren Versuchen mit Zusatz von C_{12}^{+} und C_{17}^{+} wurde daher der Farbstoffzusatz gleich nach dem Ansatz gemacht:

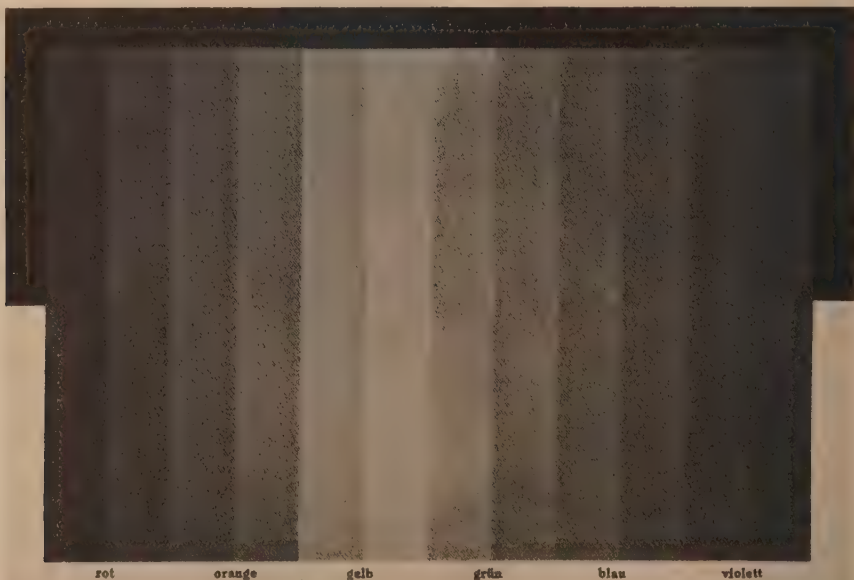


Fig. 7

³⁸⁾ J. M. Eder, loc. cit. Fußnote 29.

³⁹⁾ K. Kieser, Kolloid-Z. 73, 357 (1936).

Tabelle VIII. Zugabe des Sensibilisators vor und nach dem Waschen der Emulsion.

Nr. 1: Vergleichsemulsion ohne jeden Zusatz.
Nr. 2: Nach dem Waschen und Schmelzen 0,5 ccm Erythrosin 1:400.
Nr. 3: Gleich nach dem Ansatz 0,5 ccm Erythrosin 1:400.

Feld der Farbentafel	Dichte*) Nr. 1	Dichte*) Nr. 2	Dichte*) Nr. 3
1	0	0	0
2	0	0	0
3	0	0	0
4	0	0,06	0,09
5	0,06	0,90	1,27
6	0,15	1,42	1,49
7	0,15	0,62	0,85
8	0,62	1,00	0,77
9	1,25	1,22	0,85
10	0,97	0,90	0,51
11	0,90	0,76	0,43
12	0,51	0,55	0,21

*) Bei den angegebenen Werten ist der Schleier bereits abgezogen.

Nr. 1: Vergleichsemulsion, nach dem Ansatz 0,5 ccm Erythrosin 1:400;
Nr. 2: Zur Bromsalzgelatine 1 ccm 0,1proz. C_{12}^- , nach dem Ansatz 0,5 ccm Erythrosin 1:400;
Nr. 3: Zur Bromsilbergelatine 1 ccm 0,1proz. C_{17}^+ nach dem Ansatz 0,5 ccm Erythrosin 1:400.

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle IX zusammengestellt, und Fig. 9 zeigt keinen wesentlichen Einfluß der grenzflächenaktiven Ionen. C_{12}^- bringt etwas, C_{17}^+ stärker die Grünücke wieder hervor, aber von einer Verdrängung des Farbstoffes von der Oberfläche des Bromsilberkornes kann keine Rede sein. Ebenso wenig kann umgekehrt behauptet werden, daß das C_{17}^+ in der Emulsion so wirkt, wie das Silberion beim Silberkörper der oben erwähnten Fajans'schen Versuche, daß es nämlich die Adsorption des Erythrosins und damit die Farbempfindlichkeit vergrößert. Nach der bereits erwähnten Fajans'schen Annahme, daß bei Überschuß von Silber-

Tabelle IX. Zusatz von C_{12}^- und C_{17}^+ zur farbenempfindlichen Emulsion.

Nr. 1: Vergleichsemulsion, nach dem Ansatz 0,5 ccm Erythrosin 1:400.
Nr. 2: Zur Bromsalzgelatine 1 ccm 0,1proz. C_{12}^- , nach dem Ansatz 0,5 ccm Erythrosin 1:400.
Nr. 3: Zur Bromsalzgelatine 1 ccm 0,1proz. C_{17}^+ , nach dem Ansatz 0,5 ccm Erythrosin 1:400.

Feld der Farbentafel	Dichte*) Nr. 1	Dichte*) Nr. 2	Dichte*) Nr. 3
1	0	0	0
2	0	0	0
3	0	0	0
4	0,30	0,23	0,15
5	1,70	1,58	1,30
6	2,00	1,88	1,82
7	1,48	1,18	0,90
8	1,53	1,48	1,30
9	1,63	1,63	1,52
10	1,48	1,18	1,12
11	1,23	1,12	1,05
12	1,00	0,78	0,70

*) Bei den angegebenen Werten ist der Schleier bereits abgezogen.

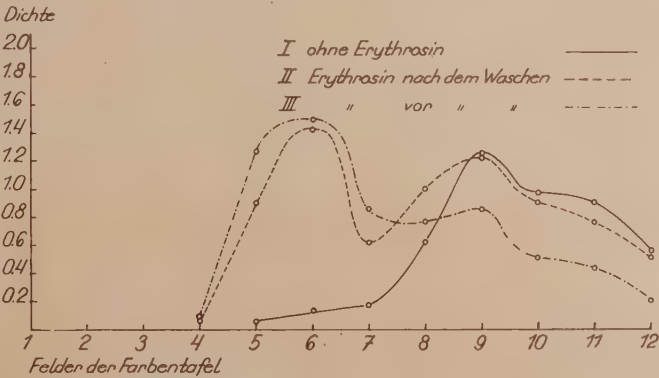


Fig. 8. Zugabe des Sensibilisators vor und nach dem Waschen der Emulsion.

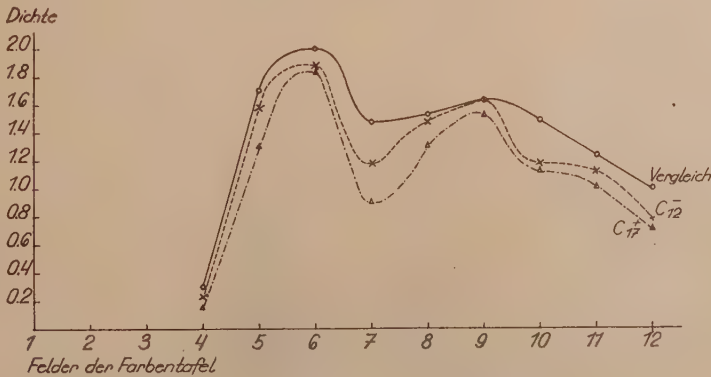


Fig. 9. Zusatz von C_{12}^- und C_{17}^+ zur farbenempfindlichen Emulsion.

ionen Eosinsilber gebildet wird und dieses von Bromsilberteilchen adsorbiert wird, ist dieses Verhalten verständlich: das C_{17}^+ bildet mit dem Erythrosinanion keine adsorbierbare Verbindung.

Zur Ergänzung dieser Versuche wurde noch eine Reihe ausgeführt, bei der das Erythrosin und das C_{17}^+ nicht bereits bei der Herstellung der Emulsion, sondern erst auf die fertige lichtempfindliche Schicht im Badeverfahren einwirken gelassen wurde:

- Nr. 1: 3 Min. baden in Erythrosin 1:30000, trocknen (Vergleich).
 Nr. 2: 3 Min. baden in Erythrosin 1:30000, trocknen, 3 Minuten baden in $n/1000 C_{12}'$.
 Nr. 3: 3 Min. baden in $m/1000 C_{12}'$, trocknen, 3 Min. baden in Erythrosin 1:30000.
 Nr. 4: 3 Min. baden in Erythrosin 1:30000, trocknen; 3 Min. baden in $m/1000 C_{17}^+$.
 Nr. 5: 3 Min. baden in $m/1000 C_{17}^+$, trocknen, 3 Min. baden in Erythrosin 1:30000.

In Tabelle X und Fig. 10 macht sich jetzt eine teilweise Adsorptionsverdrängung des Erythrosins durch das C_{17}^+ bemerkbar, wobei die Reihenfolge der Bäder gleichgültig ist. Von Adsorptionsverdrängung zu sprechen ist bei Versuch Nr. 5 mit C_{17}^+ als erstem Bad allerdings nicht korrekt, man könnte es „Adsorptionsverhinderung“ nennen.

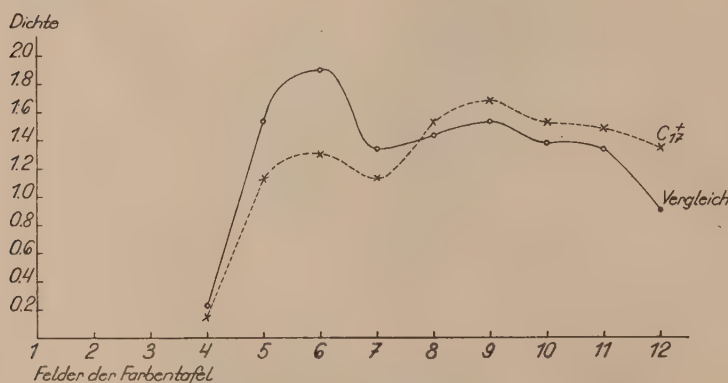


Fig. 10. Einfluß von C_{17}^+ auf die Farbenempfindlichkeit beim Badeverfahren.

In einem zweiten Teil soll die quantitative Aufnahme von oberflächenaktiven Alkylpyridiniumkationen durch Jodsilber beschrieben werden.

V. Zusammenfassung.

1. Die Herstellung reinsten Duodezyl-Pyridiniumbromides wird beschrieben und eine quantitative Bestimmungsmethode für Alkyl-Pyridiniumsalze angegeben.

Tabelle X. Einfluß von C_{17}^+ auf die Farbenempfindlichkeit beim Badeverfahren.

- Nr. 1: 3 Min. baden in Erythrosin 1:30000, trocknen (Vergleich).
 Nr. 2: 3 Min. baden in Erythrosin, 1:30000, trocknen, 3 Min. baden in $m/1000 C_{12}'$.
 Nr. 3: 3 Min. baden in $m/1000 C_{12}'$, trocknen, 3 Min. baden in Erythrosin 1:30000.
 Nr. 4: 3 Min. baden in Erythrosin 1:30000, trocknen, 3 Min. baden in $m/1000 C_{17}^+$.
 Nr. 5: 3 Min. baden in $m/1000 C_{17}^+$, trocknen, 3 Min. baden in Erythrosin 1:30000.

Feld der Farbtafel	Dichte*) Nr. 1—3	Dichte*) Nr. 4—5
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0,23	0,15
5	1,53	1,13
6	1,90	1,30
7	1,34	1,13
8	1,43	1,53
9	1,53	1,68
10	1,38	1,53
11	1,34	1,48
12	0,90	1,34

*) Bei den angegebenen Werten ist der Schleier bereits abgezogen. Da die Werte der Versuche 1—3 einerseits (also keine Einwirkung von C_{12}'), der Versuche 4—5 andererseits im wesentlichen übereinstimmen, wurde aus ihnen das Mittel gebildet.

2. Die Untersuchung des Ladungssinnes von Jodsilber zeigt, daß bei Anwesenheit oberflächenaktiver Anionen und Kationen lediglich diese die Ladung bedingen; es ist hierbei gleichgültig, ob Silber- oder Jodionen im Überschuß vorhanden sind und ob die oberflächenaktiven Ionen bereits bei der Solherstellung zugegen sind oder erst nachträglich zugesetzt werden. In jedem Falle verdrängen die oberflächenaktiven Ionen die anderen Ionen.

3. Jodsilbersole, welche mit Überschuß von Silbernitrat hergestellt werden und durch das als Halogenakzeptor wirkende Silberion am Licht anlaufen, verlieren diese Lichtempfindlichkeit bei Anwesenheit oberflächenaktiver Ionen. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß ein Akzeptor nur dann als solcher wirken kann, wenn er von der Oberfläche des Halogensilberteilchens aufgenommen wird.

4. Photochemische Versuche mit reinen, durch Jodionen oder Alkylschwefelsäureesterionen negativ geladenen Bromsilbersolen haben dasselbe Ergebnis wie die Untersuchungen von Schwarz. Reduzierende Anionen reduzieren negative Sole nur langsam, nach Belichtung oder Koagulation sofort. Reduzierende Kationen reduzieren auch ohne Belichtung wesentlich schneller. Es gelingt, durch Duodezyl-Pyridiniumbromid positiv geladene Bromsilbersole herzustellen und mit diesen die Schwarz'schen Versuche zu ergänzen. Redu-

zierende Anionen reduzieren positive Sole auch ohne Belichtung sofort, reduzierende Kationen sehr langsam, auch wenn die Sole belichtet wurden. Dieses umgekehrte Verhalten der positiven Sole steht in Einklang mit der Oberflächenentladungstheorie.

5. Die Entwicklung photographischer Schichten wird durch Duodezyl-Pyridiniumbromid ganz bedeutend beschleunigt, in besonders ausgeprägtem Maße beim Hydrochinonentwickler.

Vergleichende elektrochemische Untersuchungen an einigen hochgereinigten lyophilen Solen, V.

Dextrin und lösliche Stärke.

Von Wo. Pauli, J. und St. Szper.

(Eingegangen am 8. Februar 1938.)

(Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien.)

Für das Verständnis des Schutzwirkungsmechanismus höherer Kohlenhydrate¹⁾ bildet die elektrochemisch-konstitutive Kennzeichnung derselben in hochgereinigtem Zustande eine unerlässliche Voraussetzung. In dieser Gruppe von lyophilen Kolloiden²⁾ erschien das Verhalten des Dextrins und verwandter Stärkeabkömmlinge von besonderem Interesse. Die vorliegenden Versuche sollten verschiedene, trotz mannigfacher Bearbeitung dieser Stoffe³⁾ übriggebliebene, störende Lücken in ihrer elektrochemischen Charakterisierung ausfüllen.

Herstellung der Dextrinsole. Als Ausgangsmaterial diente in allen Fällen etwa 5proz. Lösung von vier verschiedenen Proben des Merck'schen Dextrin. puriss. alkohole praec. Die Lösungen wurden nach dem am Institute seit Jahren eingeführten Verfahren durch Elektrodialyse (E.D.) mittels Zusatz von Säure, insbesondere 0,01 n Essigsäure, vollständig auch von höherwertigen Kationen befreit, wie die vergleichende Aschenanalyse und P-Bestimmung lehrte. Es wurde mit Spannungen von 110 bis 220 Volt ansteigend durch mindestens 16 Tage elektrodialysiert. Die Sole D_1 und D_2 wurden dabei osmotisch verdünnt. Bei D_3 und D_4 wurde das durch Verwendung eines Steigrohres in der Mittelzelle verhindert. Die Sole wurden nach Zusatz von Kampfer im Kühlraum aufbewahrt. Ihr Gehalt wurde durch

Trocknen bei 110°C ermittelt. Die P-Bestimmung erfolgte nach Lieb mittels nasser Verbrennung mit Schwefelsäure und Salpetersäure, zur Kontrolle auch einige Male nach Carius. Bemerkenswerterweise fand sich bei den Proben D_1 und D_2 kein Phosphor, der nur in der Amylopektinfraktion der Stärke als veresterte Phosphorsäure (M. Samec) vorhanden ist. Die Ausgangspräparate der Proben D_1 und D_2 dürften aus dem P-freien Anteil der Stärke, der Amylosefraktion, stammen. Kontroll-Elektrodialysen von D_4 , eines der gereinigten P-haltigen Sole D_3 und D_4 , unter osmotischem Wassereintritt in die Mittelzelle, führten nicht zur Bildung einer P-freien Schicht. Die Bestimmung der Wasserstoffionen geschah mittels konduktometrischer ($5 \cdot 10^{-3}$ n bis $2 \cdot 10^{-2}$ n Lauge) sowie durch potentiometrische Titration. Die Bestimmung der H^+ -Aktivität mit der Chinhydron-elektrode gab konstante Werte. Sämtliche Leitfähigkeitsmessungen wurden im Thermostaten bei $25 \pm 0,05^\circ C$ ausgeführt.

Die Fig. 1 gibt ein Beispiel konduktometrischer Titrationskurven von D_3 und der löslichen Stärke S_3 . Die Kurven zeigen einen Tiefpunkt und ferner einen befriedigend reproduzierbaren Knick im aufsteigenden Kurvenschenkel. Der zweite Knick gibt den Gesamtwert c_H der neutralisierbaren Wasserstoffionen oder die Säurenormalität.

I. Versuche an Dextrinen.

Bei der Betrachtung der in der Tabelle I zusammengestellten Ergebnisse an unseren hochgereinigten, azidoiden Dextrinen möchten wir einige Umstände besonders in den Vordergrund stellen. Auf der einen Seite gelingt es, phosphorfreie Dextrine zu finden, deren relative Gesamtsäure c_H je 1 g/Lit. keinesfalls niedriger ist als die der P-haltigen (D_3 , D_4). Ferner läßt sich bei den P-haltigen Dextrinen die Hälfte oder mehr der titrierbaren Säure nicht auf veresterte Phosphorsäurereste beziehen. Da wir nämlich nach

¹⁾ Vg. Wo. Pauli und W. Kitaj, Kolloid-Z. 82, 43 (1938).

²⁾ Siehe die vorausgegangenen Mitteilungen: Wo. Pauli und E. Ripper, Kolloid-Z. 62, 152 (1933); Wo. Pauli und L. Palmrich, ebenda 79, 63, 69, 174 (1937); Wo. Pauli, W. Kölbl und A. Linsker, ebenda 79, 273 (1937).

³⁾ Literatur bei M. Samec, Kolloidchemie der Stärke (Dresden und Leipzig 1927); Neuere Hinweise bei E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937).

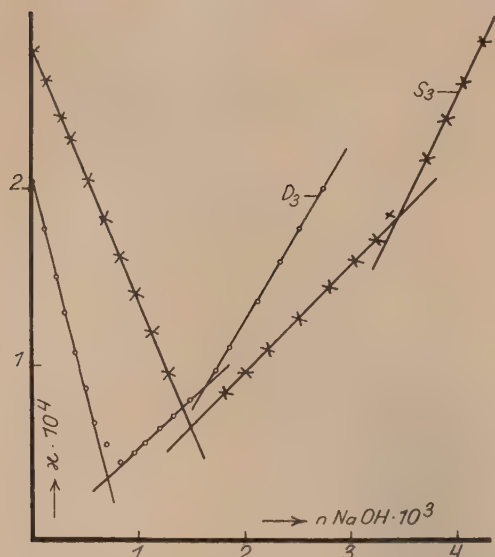


Fig. 1. Konduktometrische Titrationskurven von Dextrin und löslicher Stärke.

den vorliegenden Erfahrungen (M. Samec, loc. cit.) einem P höchstens zwei dissoziierbare H-Ionen zuweisen können, so ermittelt sich aus der Phosphormolarität m^P die Zahl dieser Ionen $nH^P = 2m^P$, der verbleibende Uronsäurerest zu $nH^{Urs} = c_H - 2m^P$. In den P-freien D-Formen wird $nH^{Urs} = c_H$.

Die Reaktion von Stärke mit Laugen in sehr hohen Konzentrationen, die als Basenbindung der Glykopyranosenreste⁴⁾, ähnlich wie später bei der Zellulose⁵⁾, gedeutet wurde, kommt als Erklärung unserer Titrationsergebnisse nicht in Frage. Hier kann es sich nur, zum Unterschiede von den Zuckern mit einer Dissoziationskonstante $K_c \approx 10^{-14}$, um eine mittelstarke Säure handeln. Die Titrationskurven ähneln durchaus denen etwa von Gummiarabikum und verwandten Solen⁶⁾. Wir halten es für überaus wahrscheinlich, daß es sich auch bei den Dextrinen, wie bei einer ganzen Reihe in letzter Zeit am Institute untersuchten höheren Kohlenhydrate, um Uronsäuregruppen handelt, deren Vorhandensein bei den Stärkederivaten bisher anscheinend keine Beachtung gefunden hat. Sie würden sich bei diesen Derivaten sowohl neben Phosphorsäureresten als auch bei Abwesenheit derselben finden. In gleichem Sinne spricht das Beispiel der löslichen Stärke im folgenden Abschnitt.

⁴⁾ A. Reyckler, Bull. Soc. chim. Belg. **23**, 378 (1909); **33**, 593 (1910); A. Rakowski, Kolloid-Z. **11**, 52 (1912); **12**, 128, 177 (1913), ferner M. Samec, loc. cit.

⁵⁾ Vgl. die ausgezeichnete kritische Übersicht bei E. Valkó, loc. cit.

⁶⁾ Wo. Pauli und E. Ripper, Kolloid-Z. **62**, 162 (1933); Wo. Pauli und L. Palmrich, Kolloid-Z. **79**, 63, 174 (1937); Wo. Pauli und L. Sternbach, erscheint demnächst.

Die Dextrine sind relativ niedrigmolekulare Kolloide. Dem hier verwendeten Ausgangsmaterial wird auf Grund der osmotischen Druckbestimmungen [vor allem von W. Biltz⁷⁾] in der Literatur ein mittleres Molekulargewicht von 5000—6000 zugeschrieben. Trotzdem unsere elektrischen Reinigungsmethoden erfahrungsgemäß diese Kolloidtypen nicht aufspalten, besteht die Möglichkeit eines von vornherein stärker polydispersen oder feinteiligeren Charakters dieser Präparate. Wir haben jedoch das höhere Mgw. 6000 der Teilchenmolarität m^D unserer Dextrine zugrundegelegt, weil die sich aufdrängende Schlußfolgerung auf das Vorliegen von Teilchen mit einer oder sehr wenigen aufladenden Gruppen neben ungeladenen Teilchen bei kleinem Mgw. umso mehr zutrifft.

Das Verhältnis der stets höheren Dextrinmolarität zur Zahl der sauren Gruppen m^D/c_H für die P-freien Sol^e D_1 und D_2 sowie $m^D/2m^P + H^{Urs}$ für die P-haltigen D_3 und D_4 würde nur unter bestimmten Voraussetzungen die Zahl der D-Moleküle angeben, auf welche ein geladenes D-Teilchen entfällt. Diese Voraussetzungen sind, daß praktisch ohne Ausnahme ein D-Teilchen, wenn überhaupt, nur eine saure Gruppe trägt und daß demnach mit einer Phosphorsäuregruppe besetzte Teilchen keine Uronsäuregruppen enthalten und umgekehrt. Demgemäß könnten die mit der veresterten Phosphorsäure verbundenen Teilchen unter Umständen als 2-wertige, die Uronsäureträger praktisch als ein- oder sehr niedrigwertige Anionen funktionieren. Diese Annahmen finden nicht nur durch statistische Überlegungen, sondern auch durch besondere Erfahrungen eine Stütze. Es würde sich auf diese Weise aus den obigen Quotienten errechnen, daß bei D_1 und D_2 auf jedes 4. oder z. B. 8., bei D_3 und D_4 auf jedes 6. bzw. 7. Teilchen eine Ladung entfällt. In der Tabelle I sind (in Reihe 18) die prozentischen Anteile geladener Teilchen aufgenommen.

Für die Analyse unserer Ergebnisse erscheint noch ein Umstand von Wichtigkeit. Beim Vergleich der Prozentzahlen geladener Teilchen fällt auf, daß dieselben für D_1 und D_2 erheblich höher liegen als D_3 und D_4 , trotzdem die letzteren neben der Uronsäure die Phosphorsäurereste enthalten. In Wirklichkeit handelt es sich hier um ein lehrreiches Beispiel für die Wirkungsweise der Elektroschichtung.

Wir dürfen nämlich nach den Erfahrungen mit der Elektrodekantation (E.Dek.) erwarten, daß hier

⁷⁾ W. Biltz, Z. physik. Chem. **83**, 683 (1913); vgl. auch M. Samec, loc. cit.

im Falle einer Mischung von negativ geladenen, also elektrophoretisch zur anodischen Membran geführten und von ungeladenen Teilchen, die letzteren sich am Schichtungsprozeß insofern passiv beteiligen, als sie von den sich unten konzentrierenden geladenen Teilchen in die obere Schicht abgedrängt bzw. von dem in unserem Falle an der kathodischen Membran aufsteigenden, wässrigen Dispersionsmittel nach oben mitgenommen werden. Da nun bei D_1 und D_2 , infolge des schon erwähnten osmotischen Einstromens der Flüssigkeit in die Mittelzelle, deren Inhalt überfloß, kam es gleichzeitig zur überwiegender Entfernung der ungeladenen Teilchen. Das führte notwendig einerseits zu einer Abnahme des Gesamtgehaltes, anderseits zu einer relativen Anreicherung an Ladungen in den Solen D_1 und D_2 , wie dies sowohl aus den Werten c_H je 1 g/Lit., wie auch aus den Prozentsätzen geladener Teilchen in Tabelle I ersichtlich ist. Zur Bekräftigung dieser Auffassung wurde das bereits analysierte, bei osmotischem Gegendruck elektrodialysierte Sol D_4 einer nochmaligen E.Dek. unter Überlauf der oberen Schichte, ähnlich wie früher D_1 und D_2 , unterworfen. Der Inhalt der Mittelzelle

wurde dann als obere und untere Schicht getrennt abgezogen. Die zugehörigen Werte finden sich in den Horizontalreihen unter D_4^{oben} und D_4^{unten} verzeichnet. Die Versuche lehren beim Vergleich mit D_4 , daß infolge Abfließens der oberen Schichte wohl eine Verminderung des Trockengehalts, zugleich aber eine starke Vermehrung der c_H je 1 g/Lit. stattgefunden hat, die wieder im D_4^u noch stärker zum Ausdruck kommt als im D_4^o .

Von besonderem Interesse ist dabei, daß die Verteilung für Uronsäure- und Phosphorsäureträger dabei sehr verschieden ist. In der Oberschicht (D_4^o) fällt nämlich auf 15, unten (D_4^u) bereits auf 6 D-Teilchen 1 D-Teilchen mit einer Uronsäure. Hingegen berechnen sich ebenso in D_4^o wie in D_4^u ca. 13 Proz. aller D-Teilchen als Phosphorsäureträger gegenüber 5 Proz. im Ausgangssol D_4 . Die ungleiche Verteilung der Ladungen — oben 19,2 Proz., unten 28,6 Proz. geladene Teilchen — rührt also praktisch von Uronsäureträgern her. Die Überschlagsrechnung auf Grund des P-Gehaltes lehrt zugleich, daß nahezu der ganze Teilchenverlust beim Überlauf die ungeladenen Teilchen betrifft.

Tabelle I. Dextrine.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Sol	g/Lit.	mD · 10 ³	Proz. P	mP · 10 ⁴	α · 10 ⁴	H _x · 10 ⁴	aH · 10 ⁴	a'H · 10 ⁴ (*)	CH · 10 ⁴	C _H je 1 g/L · 10 ⁵	Uronsäure			Phosphorsäure			% geladene Teilchen
											n · 10 ⁴	j _e 1 g/L · 10 ⁵	mD H _{urs}	n · 10 ⁴	j _e 1 g/L · 10 ⁵	mD mP	
D ₁	21,6	3,6	0,0000	—	1,09	2,72	2,8	2,82	8,27	3,83	8,27	3,83	3,7	0	0	0	23
D ₂	19,4	3,23	0,0000	—	1,29	3,22	3,3	3,76	8,65	4,47	8,65	4,47	4,4	0	0	0	27
D ₃ ⁸⁾	48,5	8,08	0,027	4,22	2,07	5,17	5,2	6,49	16,46	3,39	8,01	1,65	10	8,44	1,74	19	15,1
D ₄	46,1	7,69	0,027	4,02	3,14	7,85	7,8	8,4	18,0	3,90	9,96	2,16	7,7	8,04	1,74	19	18
D ₄ ^o	27,2	4,53	0,0645	5,66	1,62	4,05	—	5,64	14,4	5,29	3,09	1,14	14,7	11,32	4,16	8	19,2
D ₄ ^u	28,3	4,72	0,0657	6,00	2,66	6,65	—	7,5	19,7	6,96	7,7	2,72	6,1	12,0	4,24	7,8	28,6

*) $a'H$ die Tiefpunkte der konduktometrischen Titrationskurve.

Die angeführten Beobachtungen sprechen durchaus in dem Sinne, daß in unseren D-Solen ungeladene neben geladenen Teilchen bestehen. Ebenso weist das Vorkommen von P-freien Solen und das ungleiche Verhalten der P-haltigen und P-freien azidoiden Anteile dahin, daß wir zweierlei Arten von Säureträgern unter den Teilchen unterscheiden müssen: solche mit Resten Phosphorsäure und solche mit Uronsäuregruppen. Für eine Verknüpfung der verschiedenen Säuregruppen an demselben Teilchen findet sich kein Anhaltspunkt. Anscheinend tritt eine solche Häufung praktisch ganz zurück.

Daß die D-Teilchen nicht dem Bautypus eines polyvalenten Kolloidelektrolyten entsprechen, lehren ferner Erfahrungen über die Schutzkolloidwirkung der hochgereinigten negativen Dextrinsole. Pauli und Kitaj⁹⁾ konnten zeigen, daß dieselben mit hochgereinigtem $FeO \cdot OH$ -Sol weder typische Kol-

loid-Kolloidflockung noch Sensibilisierungseffekte geben. Letztere sind, wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, an das Auftreten einer nuklearen Aggregation geknüpft. Diese stellt eine Häufung von lyophoben Solteilchen um einzelne der in geringer Zahl vorhandenen lyophilen Teilchen dar, falls diese eine größere Anzahl entgegengesetzter Ladungen aufweisen. Auch für die wechselseitige Kolloidflockung bildet die Polyvalenz des lyophilen eine notwendige Bedingung. Mäßige Flockung des $FeO \cdot OH$ -Sols in sehr hohen D-Konzentrationen konnte zahlenmäßig mit den Anionen RP_4^{--} des D in Zusammenklang gebracht werden. Die Erscheinung fehlte demgemäß bei unseren P-freien Solen D_1 und D_2 vollkommen.

Auch in elektrochemischer Hinsicht fehlen charakteristische Merkmale reiner polyvalenter Kolloidelektrolyte. Bei solchen fand sich, und zwar sowohl bei anorganischen genügender Ladungsdichte [Pauli und Valkó¹⁰⁾] als auch bei organischen Kolloiden wie dem Gummiarabikum¹⁰⁾ oder dem Agarsol¹⁰⁾ ein Verhältnis $f_x < f_a$

⁸⁾ Die unter D_3 verzeichneten Messungen wurden in dankenswerter Weise von Herrn Walter Kölbl ausgeführt.

⁹⁾ Siehe Fußnote 1.

¹⁰⁾ Pauli-Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), bezügl. der Pflanzengummi-sole siehe Fußnote 2.

der Leitfähigkeits- und -Aktivitätskoeffizienten der Gegenionen ähnlich den vielwertigen typischen molekularen Elektrolyten, während für die hohen Verdünnungen 1—1-wertiger Elektrolyte $f_{\lambda} \approx f_a$ und in mittleren Konzentrationen $f_{\lambda} > f_a$ gilt.

Zur Ableitung der f_a -Werte können nur die Messungen mit der Chihydrondelektrode dienen. Der Tiefpunkt der konduktometrischen Titrationskurve (a_H') liefert, infolge teilweiser Mitbestimmung von inaktivem H, zu hohe Werte der H-Aktivität.

In Tabelle II finden sich die Werte von f_{λ} und f_a unserer 4 Sole und zum Vergleich solche von G.a.-Solen angeführt.

Tabelle II.

Sol	1 g/Lit.	2 $\kappa \cdot 10^4$	3 A_v	4 $\frac{A_v}{A_{\infty}} (f_{\lambda})$	5 $\frac{a_H}{c_H} (f_a)$
D ₁	21,6	1,09	132	0,33	0,34
D ₂	19,36	1,29	149	0,37	0,38
D ₃	48,5	2,07	126	0,31	0,31
D ₄	46,1	3,14	170	0,42	0,43
G.a. ₁ *)	19	8,5	53	0,13	0,21
G.a. ₂ *)	20	9,05	53	0,13	0,24

*) Den Arbeiten von Pauli und Ripper (loc. cit.) und Pauli und Palmrich (loc. cit.) entnommen.

Diese Daten zeigen, daß sich in den gegebenen Säurekonzentrationen von der Größenordnung nahe 10^{-3} n die D-Sole wie typische 1—1-wertige Elektrolyte verhalten, in dem die beiden Koeffizienten f_a und f_{λ} nahe zusammenfallen.

Tabelle IV. Verdünnungsreihe von Dextrin D₁ und dessen Na-Salz.

Azidoides: Dextrin									Na-Salz		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
g/L.	$\kappa \cdot 10^5$	$H_{\kappa} \cdot 10^5$	$a_H \cdot 10^5$	$c_H \cdot 10^4$	A_v	$\frac{A_v}{A_{\infty}}$	$\frac{a_H}{c_H}$	$K_c \cdot 10^4$	$\kappa \cdot 10^{5**})$	A_v	$\frac{A_v}{A_{\infty}}$
21,6	11,1	27,7	28,00	8,27	134	0,33	0,34	1,35	6,33	76	0,76
10,8	5,71	14,27	14,0	4,14	138	0,34	0,34	0,73	3,42	80	0,80
5,4	2,86	7,1	7,0	2,07	139	0,35	0,34	0,39	1,75	84	0,84
2,7	1,45	3,6	3,65	1,035	140	0,35	0,35	0,19	0,9	86	0,86
1,35	0,73	1,82	1,85	0,517	141	0,35 ₄	0,35	0,10	0,45	89	0,89
0,68	0,38*)	—	—	0,258	147	0,38	—	0,06	0,23	91	0,91
0,34	0,26*)	—	—	0,129	201	0,50	—	0,06	0,125	94	0,94

*) Durch Abzug der ganzen Wasserleitfähigkeit korrigiert.

**) Die geringen Abweichungen der Werte graphisch ausgeglichen.

In dieser Tabelle sind die Verdünnungsreihen des azidoiden reinsten D₁ und seines daraus hergestellten Na-Salzes wiedergegeben. In weitem Bereich findet sich die praktische Übereinstimmung der potentiometrischen gemessenen und aus κ (für $\lambda_{\infty} = 400$) abgeleiteten H_{κ} -Werte oder der Koeffizienten f_{λ} und f_a . Auch hier erscheint

In einer weiteren Versuchsreihe wurden zunächst am P-haltigen Sol D₃ in fortschreitenden Verdünnungen die elektrochemischen Messungen durchgeführt (Tabelle III).

Tabelle III.
Verdünnungsreihe von Dextrin D₃.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
g/Lit.	$\kappa \cdot 10^5$	$H_{\kappa} \cdot 10^5$	$a_H \cdot 10^5$	$a_H' \cdot 10^5$	$c_H \cdot 10^{-4}$	A_v	$\frac{A_v}{A_{\infty}}$	$\frac{a_H}{c_H}$
48,5	20,7	51,7	51,2	64,9	16,45	126	0,31	0,31
24,25	11,3	28,3	27	32,9	8,22	137,5	0,34	0,33
12,15	5,8	14,5	14,5	14,1	4,11	141	0,35	0,35
6,06	2,94	7,3	7,25	—	2,05	143,5	0,36	0,35 ₄
2,40	1,20	3	2,94	—	0,82	146	0,37	0,36
0,606	0,33*	0,82	—	—	0,20	165	0,41	—

*) Durch Abzug der ganzen Wasserleitfähigkeit korrigiert.

Die Versuche lehren, daß auch bei Verdünnung des azidoiden D-Soles die Relation $f_{\lambda} \approx f_a$ gilt oder wie bei 1—1-wertigen Elektrolyten eher gegen $f_{\lambda} > f_a$ tendiert. Ferner tritt schon hier die auffällige Tatsache hervor, daß der Dissoziationsgrad (abgeleitet aus H_{κ} oder a_H) in einem weiten Bereich einen auffallend geringen Anstieg mit der Verdünnung erfährt. Dieses Verhalten läßt sich in seiner Bedeutung besser in den anschließenden Verdünnungsversuchen an D₁-Sol (Tabelle IV) beurteilen, bei welchem es sich nicht um ein Nebeneinander von zwei Säuren handelt, wie bei dem P-haltigen Sol D₃.

das geringe Wachsen der Abweichungskoeffizienten (bzw. des klassischen Dissoziationsgrades) bei einer beträchtlichen Verdünnung (um mehr als eine Größenordnung) sehr auffallend.

Eine sehr geringe, also mit sinkender Konzentration zurückbleibende Änderung des Dissoziationsgrades wird sich auch im Gange der Dissoziations-

konstante in markanter Weise ausdrücken müssen. Legen wir in diesem Bereich von 10^{-3} bis 10^{-4} n in erster Annäherung die klassische Formel von Wo.

Ostwald $K_c = \left(\frac{a^2}{1-a} \right) \cdot n$ zugrunde, so wird eine annähernde Konstanz von a und damit auch des Klammerausdruckes, ein starkes Absinken von K_c mit der fallenden Konzentration zur Folge haben.

Dieses Absinken von K_c wird, da $\frac{a^2}{1-a}$ einen Bruchteil von 1 darstellt, zu Werten unter n führen. Der mögliche Mechanismus eines solchen Verhaltens soll später erörtert werden.

Aus der Tabelle IV ist der erwartungsgemäße starke Abfall der K_c -Werte in den ersten fünf D-Konzentrationen ersichtlich. Bemerkenswert ist, daß dieses Absinken in den höheren zwei Verdünnungen sich verlangsamt bzw. aufhört.

Wir möchten diese eigentümliche Minimumbildung, trotz der hohen Verdünnungen mit ihren größeren Meßfehlern, deshalb für reell halten, weil die zugehörigen Werte maximal für κ_{H_2O} (Leitfähigkeitswasser) korrigiert wurden, so daß die Leitfähigkeiten, sowie die daraus abgeleiteten Werte eher noch zu klein genommen sein dürften. Die Erscheinung ließe sich auch theoretisch (s. u.) durchaus plausibel machen.

Zum Unterschiede von dem in weitem Bereich zurückbleibenden Wachsen des α beim azidoiden Dextrin zeigt der Gang des mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten Λ_v/Λ_∞ bei dessen Na-Salz den für typische Elektrolyte kennzeichnenden Anstieg gegen den Grenzwert 1 mit fortschreitender Verdünnung.

Bei der hohen, dem λ_∞ zugrundegelegten Beweglichkeit des Anions $v = 50$ können die f_λ des Salzes keinesfalls als zu groß betrachtet werden. Der Gang der Abweichungskoeffizienten des Salzes beim Dextrin bildet, wie wir sehen werden, ein charakteristisches, entscheidendes Merkmal gegenüber anderen Typen hochmolekularer, jedoch stark polyvalenter Kolloidelektrolyte.

II. Lösliche Stärke.

Zu den folgenden Versuchen diente eine hochgereinigte lösliche Stärke, in der Erwartung, damit einen Übergang zwischen den niedrigwertigen Dextrinteilchen und den polyvalenten Kolloidelektrolyten vom Typus der Pflanzengummi-sole zu finden.

Herstellung der Sole. 10 g Stärke nach Zulkowsky wurden in 500 ccm Wasser gelöst und mit von 60 bis 220 Volt steigender Spannung, unter zweimaliger Essigsäurezugabe (Endkonzentration ca. $1 \cdot 10^{-2}$ n), einige Wochen elektrodialysiert. Sol I und Sol II wurden aus Merck'schen Präparaten, Sol 3 aus einem Kahlbaum-Präparat bereitet. Die Gehaltsbestimmungen erfolgten durch Trocknen bei 110° . Für die Aschenbestimmung wurden 20 ccm Sol in einem Tiegel getrocknet, verbrannt und auf der Mikrowaage gewogen. Es wurde keine merkliche Asche gefunden. Ebenso fiel in Übereinstimmung mit den Literaturangaben die Untersuchung auf Phos-

phor negativ aus. Die Sole sind nach der E.D. wasserklar. Nach einigen Tagen bildet sich jedoch eine leichte Trübung (Retrogradation). Diese Trübung beeinträchtigt in keiner Weise die Ergebnisse der konduktometrischen Titration.

In der Tabelle V finden sich die Versuchsdaten zusammengefaßt.

Tabelle V. Lösliche Stärken.

Sol	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		c g/Lit.	$m_s \cdot 10^4$	$\kappa \cdot 10^4$	$H_\kappa \cdot 10^4$	$a_{H'} \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^3$	$\frac{c_H}{m_s}$	Λ_v	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$	$K_c \cdot 10^4$
S ₁		9,2	5,41	1,75	4,4	7,0	2,3	4,26	76	0,19	1,03
S ₂		12,58	7,40	3,08	7,7	11,3	3,34	4,5	92	0,22	2,07
S ₃		12,6	7,41	3,15	7,8	13,4	3,38	4,56	93	0,23	2,34

Für die Berechnung der Molarität m_s wurde das mittlere Mgw. mit 17000 (M. Samec, loc. cit.) eingesetzt. Die mittels Chinhydronelektroden ermittelten $a_{H'}$ -Werte stimmten befriedigend mit den aus κ abgeleiteten Werten H_κ überein. Die dem Tiefpunkt der konduktometrischen Titrationskurven, für welche oben die Fig. 1 ein Beispiel bringt, entsprechenden $a_{H'}$ sind erheblich größer als a_H oder H_κ , da hierbei auch inaktives H mitbestimmt wird. Das gesamte titrierbare H wird aus dem 2. Kurvenknick (c_H) befriedigend reproduzierbar ermittelt. Zur Bestimmung des klassischen Dissoziationsgrades wird nach den Erfahrungen an den Stärkesalzen (s. u. Tabelle VI, Fig. 3) λ_∞ mit 410 eingesetzt.

Bezieht man auf den gleichen Trockengehalt, so findet sich, verglichen mit Dextrin, mehr als die fünffache Säurenormalität c_H bei der hochgereinigten Zulkowsky-Stärke. Aus der Relation c_H/m_s würde sich ergeben, daß im Mittel 4–5 azidoide Gruppen, die wiederum, entsprechend der P-Freiheit dieses Stärkeproduktes 1-wertig angenommen wurden, auf ein Kolloidteilchen entfallen. Ferner lassen sich auf je eine Säuregruppe rund 24 Glykopyranosereste errechnen. Das würde einem denkbaren Höchstabstand (für ein gestrecktes Fadenmolekül) von ca. 132 Å ergeben. Eine erhebliche wechselseitige, elektrostatische Ionisationsbeeinflussung dieser Gruppen wäre allerdings bei diesem Abstände nicht zu erwarten. Andere Möglichkeiten werden später erörtert. Die Dissoziationskonstanten ermitteln sich von der gleichen Größenordnung wie beim P-freien Dextrin.

Einen wertvollen Einblick geben auch hier die Verdünnungsreihen, welche vergleichend für die hochgereinigte azidoide Form und das daraus bereitete Na- sowie Ba-Salz ermittelt wurden. Die Tabelle VI enthält die gewonnenen Daten.

Die Versuche lehren, daß bei der azidoiden löslichen Stärke im Bereiche einer Säureverdünnung (von $c_H = 3,38 \cdot 10^{-3}$ n bis $1 \cdot 10^{-4}$ n) nur ein sehr mäßiger Anstieg von λ_v und demgemäß von α erfolgt.

Tabelle VI. Verdünnungsreihe von Stärke S₃ und deren Na- und Ba-Salz.

Azidoide Stärke									Na-Salz			Ba-Salz		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
g/L.	$\kappa \cdot 10^5$	$H_{\kappa} \cdot 10^4$	$a_H \cdot 10^4$	$c_H \cdot 10^4$	Δ_v	$\frac{\Delta_v}{\Delta_{\infty}}$	$\frac{a_H}{c_H}$	$K_c \cdot 10^4$	$\kappa \cdot 10^5$	Δ_v	$\frac{\Delta_v}{\Delta_{\infty}}$	$\kappa \cdot 10^5$	Δ_v	$\frac{\Delta_v}{\Delta_{\infty}}$
12,6	31,7	7,9	7,58	33,8	94	0,23	0,22	2,34	21,95	65	0,59	19,4	58	0,46
6,3	18,35	4,61	4,68	16,9	110	0,27	0,27	1,77	11,5	68	0,62	11,4	68	0,54
3,15	10,60	2,60	2,35	8,45	125	0,31	0,30	1,21	5,9	70	0,64	6,2	73	0,58
1,57	5,92	1,48	—	4,22	140	0,34	—	0,79	3,3	78	0,71	3,4	82	0,66
0,78	3,14	0,79	—	2,11	147	0,37	—	0,47	1,8	85	0,77	2,14	94	0,76
0,39	1,63	0,41	—	1,06	151	0,38	—	0,25	0,99	92	0,83	1,2	104	0,83

Das äußert sich auch in einem noch später zu erörternden Abfall der Dissoziationskonstante K_c mit sinkender Konzentration ähnlich dem bei Dextrin gefundenen. Trägt man die Äquivalentleitfähigkeiten λ_v gegen $\sqrt{c_H}$ (Fig. 2) auf, so zeigen die Kurven für beide untersuchten Salze in den höheren Verdünnungen eine gradlinigen Verlauf, dessen Extrapolation zu

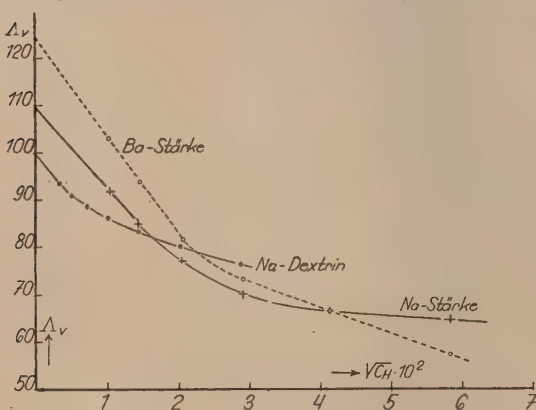


Fig. 2

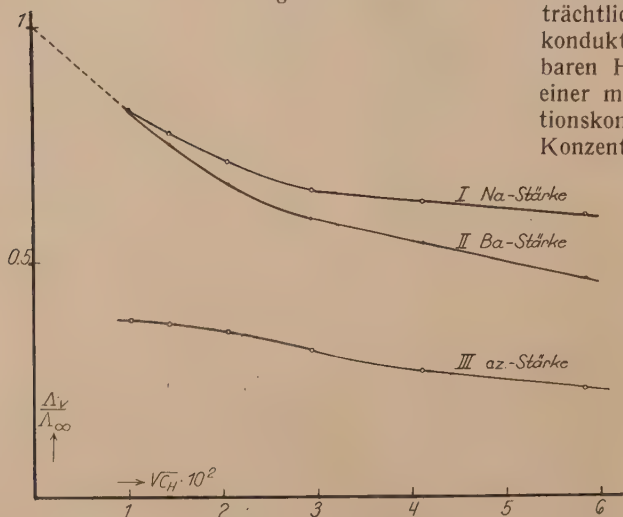


Fig. 3

$\lambda_v Ba = 125$ und $\lambda_v Na = 110$ führt, genau entsprechend der Beweglichkeitsdifferenz der zwei Kationen. In den höheren Konzentrationen liegt die Na-Salz-Kurve $\lambda_v Na$, trotz der kleineren Beweglichkeit des Na, oberhalb der $\lambda_v Ba$ -Kurve. Darin prägt sich die stärkere Inaktivierung des zweiwertigen Kations oder die Beziehung $f_{\lambda} Na > f_{\lambda} Ba$ aus, wie auch aus den Reihen der zugehörigen Werte $\lambda_v/\lambda_{\infty}$ zu ersehen ist. Dieses Verhalten muß sich auch in einer charakteristischen Überschneidung der λ_v -Kurven der beiden Salze (Fig. 3) ausdrücken. Hingegen liegt erwartungsgemäß von den $\lambda_v/\lambda_{\infty}$ -Kurven die des Ba-Salzes in weitem Bereich unterhalb der des Na-Salzes, bis beide in den höchsten Verdünnungen praktisch zusammenfallen und zum Werte 1 streben. Die Fig. 3 stellt diese Verhältnisse dar.

Bezüglich der potentiometrisch ermittelten a_H -Werte wäre zu sagen, daß sie nahe den aus der Leitfähigkeit berechneten H^{κ} gelegen sind. Keinesfalls liegt bei der löslichen Stärke, die für polyvalente Kolloidelektrolyte von genügender Ladungsdichte und Ladungszahl geltende (Pauli-Valkó) Beziehung $f_{\lambda} < f_a$ vor.

III. Überblick der Ergebnisse.

Die Darstellung asche- und P-freier, reiner saurer Dextrine und löslicher Stärken von beträchtlicher Azidität weist nach dem Verlauf der konduktometrischen H-Titration und der meßbaren H-Aktivität eindeutig auf das Vorliegen einer mäßig starken Säure hin. Ihre Dissoziationskonstante nähert sich in den untersuchten Konzentrationen dieser Stoffe von 1–2 Proz.

sehr merklich derjenigen der Glukuronsäure, die in einer vorausgegangenen Arbeit¹¹⁾ in weitem Maße konzentrationsunabhängig mit $K_c = 4,65 \cdot 10^{-4}$ bestimmt wurde. Diese Feststellungen lassen hier mit Sicherheit die Zuckerreste, denen ein $K_c \approx 10^{-14}$ zukäme, als Säure ausschließen und machen es, zusammengehalten mit den Erfahrungen an den verwandten Kohlenhydraten, z. B. der Pflanzengummiarten, wahrscheinlich,

¹¹⁾ Wo. Pauli, W. Kölbl und A. Linsker, Kolloid-Z. 79, 273 (1937).

daß wie bei diesen auch hier einzelne Glykopyranoseresste der Hauptvalenzkette als Uronsäuren vorliegen. Auf dem Wege der Trennung durch Elektrodekantation läßt sich ferner, diese Auffassung bestätigend, zeigen, daß bei den niedrigmolekularen Dextrinen neben den geladenen Teilchen ungeladene, von sauren Gruppen freie Teilchen reichlich vorhanden sind. Diese können mit der Oberschichte abgetrennt werden. An ihnen wird also unter diesen Umständen eine auf ihre Glykopyranoseresste zurückführbare freie Ladung nicht nachweisbar.

Das bisher nicht beachtete Vorkommen von reichlichen Uronsäuregruppen bei den Stärkeabkömmlingen [wahrscheinlich auch beim Glykogen¹²⁾] hat ein großes biologisches Interesse und verknüpft die verschiedenen Gruppen der Kohlenhydrate organischen Ursprungs noch inniger miteinander.

Da ein erheblicher Anteil der Stärke, das Amylopektin, mittels Veresterung verknüpfte Phosphorsäuregruppen (Ps) enthält (M. Samec), ist das Vorkommen solcher Gruppen auch in den Dextrinen zu erwarten. Bemerkenswert ist jedoch, daß wohl P-freie Dextrine mit Uronsäuregruppen, nicht aber P-haltige ohne Uronsäuregruppen gefunden wurden. Überdies steht bei der Mischtype der Uronsäuregehalt keineswegs der Normalität der Phosphorsäure — diese zweibasisch gerechnet — nach. Sowohl das Vorkommen P-freier, stark saurer Dextrine als auch die beschriebene verschiedene Verteilung nach P- und Säuregehalt bei der Elektroschichtung der Mischform, welche eine sehr starke Anreicherung des Uronsäureanteiles (Urs) in der unteren Schichte ergibt, sprechen in dem Sinne, daß wir es im allgemeinen mit verschiedenen Träger-Teilchen für Urs und Ps zu tun haben, neben welchen ungeladene D-Teilchen in überwiegender Anzahl vorhanden sind. Alle diese Schlußfolgerungen gelten a fortiori, wenn das angenommene $M_{gw.} = 6000$ von D zu hoch sein sollte und auch umsomehr, falls mehr als eine Urs je Teilchen vorliegt (s. u.). Hingegen errechnet sich für das mittlere $M_{gw.}$ der P-freien Zulkowsky-Stärke von 17000, daß hier 4–5 Uronsäuregruppen je Teilchen entfallen. Für das Vorkommen ungeladener Anteile neben geladenen hat sich hier kein Anhaltspunkt ergeben.

Die P-freien azidoiden Dextrinformen und die azidoide Zulkowsky-Stärke gestatten unmittelbar die Ableitung einer mittleren Dissoziationskonstante K_c aus den einander sehr nahe liegenden von a_H bzw. H_x abgeleiteten H-Aktivitäten und der Gesamtazidität c_H .

Für die so gewonnenen K_c -Werte ist nun

¹²⁾ Darüber sind Versuche mit Herrn A. Wiedmann im Gange.

charakteristisch, daß sie mit der Verdünnung stark absinken. Dieses Verhalten findet sich sowohl bei Dextrin und der löslichen Stärke als auch bei Solen vom Typus des G.a. Darüber belehrt die Fig. 4, welche zugleich einerseits den in den höheren Säurekonzentrationen übereinstimmenden, anscheinend dem Werte von Glykuronsäure zustrebenden Gang von K_c bei den beiden Stärkeabkömmlingen, andererseits den Verlauf bei G.a.-Sol in logarithmischer Darstellung wiedergibt.

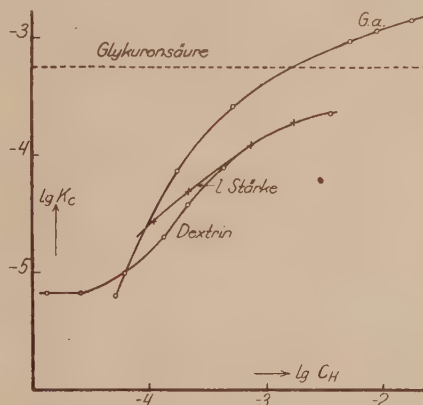


Fig. 4. K_c -Werte.

Der starke Abfall von K_c mit sinkender Konzentration ist der eindeutige Ausdruck dafür, daß, wie schon angeführt, der Dissoziationsgrad mit der Verdünnung nicht entsprechend ansteigt, sondern zurückbleibt. Der Mechanismus dieses eigentümlichen Verhaltens bildet ein besonderes Problem, welches ohne Zweifel gewisse Schwierigkeiten birgt.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß dieser Abfall von K_c mit fortschreitender Verdünnung sich einerseits bei den hochmolekularen polyvalenten Pflanzengummisolen, andererseits bei den niedrigmolekularen und jedenfalls sehr niedrigwertigen Dextrin- und Zulkowsky-Stärke-Solen findet.

Die Gummisole sind durch einen relativ geringen Abstand¹³⁾ der ionogenen Gruppen, für Alginsäure 1, für Agar 4, für G.a. 7, Zuckerreste, ausgezeichnet, der sich durch gleichzeitiges Bestehen z. B. von Netzstrukturen noch verkleinern würde. Da der durch die Konstitution vorgegebene Abstand der Ionisationsorte bei diesen Makromolekülen mit der Verdünnung sich nicht, wie bei einem typischen, molekularen Elektrolyten¹⁴⁾ beliebig vergrößern kann, so

¹³⁾ Vor längerer Zeit abgeschlossene Versuche von Pauli und L. Sternbach an Agar und Alginsäure, ebenso ältere Versuche am G.a. von Pauli und L. Hoffmann, die sämtlich demnächst erscheinen sollen.

¹⁴⁾ Wie diese verhalten sich auch gewisse, mikellar gebaute Kolloide, wie Seifen oder manche Farbstoffe, die sich unterhalb einer gewissen Konzentration praktisch zur Gänze molekular zerteilen.

wird auch der Dissoziationsgrad α in niedrigen Konzentrationen einem nahezu konstanten Wert zustreben und K_c damit fast beliebig absinken können. Charakteristisch für diese Soltypen erwies es sich, daß auch die λ_v/λ_∞ der Salze (Na) dieser reinsten Sole in den höchsten Verdünnungen nicht gegen 1, sondern gegen einen konstitutiv bedingten, unter Umständen tief unter 1 gelegenen Grenzwert zustreben (vgl. Fig. 5). Daß beim azidoiden reinsten G.a. in den höchsten Konzentrationen die K_c -Werte über den der einfachen Glykuronsäure hinaus streben, wurde an anderer Stelle¹⁵⁾ als Ergebnis der Bewegungsbehinderung der Ionisationsorte gedeutet, im Sinne der von E. Valkó¹⁶⁾ entwickelten Vorstellungen über den Einfluß des „Einfrierens“ eines der Reaktionspartner auf das Ionisationsgleichgewicht, welches die Größe der mittleren K_c auch bei Kolloidsäuren bestimmt.

Die nähere Betrachtung der Verhältnisse bei unseren, relativ niedrigmolekularen Stärkeabkömmlingen macht jedoch die Schwierigkeiten klar, die Erklärung des K_c -Ganges bei polyvalenten Kolloidelektrolyten mit kleinem Abstände der Ionisationsorte auf jene zu übertragen.

Nehmen wir zunächst den einfacheren Fall der löslichen Stärke, mit 4—5 Säuregruppen je Teilchen, wobei auf eine Säuregruppe 20—26 Monosereste entfallen. Für ein gleichzeitiges Vorkommen von ungeladenen Teilchen liegt kein Anhaltspunkt vor. Ein solcher Abstand in der Länge dieser Monosenkette würde keine praktische gegenseitige Beeinflussung der ionogenen Gruppen mehr ergeben, was sich auch in einem nahezu normalen, von c wenig abhängigen K_c -Gang ausdrücken sollte. Das ist jedoch, wie Fig. 5 zeigt, nicht der Fall. Nun wäre hier zu bedenken, daß die Stärke kein einfaches Fadenmolekül darstellt, sondern wie es H. Staudinger und Mitarbeiter¹⁷⁾ gut begründet annehmen, eine verzweigte Struktur besitzt, wobei jeder zweite Glykopyranoserest der Hauptkette eine ca. 20 Glykosereste lange Seitenkette trägt. Für konstitutive Aussagen über die nähere Stellung der Uronsäureglieder im Molekül fehlt zur Zeit die Unterlage, doch ergibt sich schon aus den obigen Mittelwerten für die Relation $M(\text{onosen})/c_H$ der Z-Stärke, daß hier ein Fadenmolekülnetz mit im Durchschnitt 4 Zweigen vorliegen würde. Dann könnte aber der Abstand der Uronsäuregruppe schwanken und selbst sehr tief unter den Wert sinken, der sich für ein streng lineares Molekül ermittelt. Damit würde hier, allerdings in einem bescheidenen Ausmaße, eine ähnliche Erklärung für das Zurückbleiben von α mit der Verdünnung möglich sein wie bei den hochpolyvalenten Kolloidelektrolyten vom Typus der besprochenen Pflanzengummirole.

Von den verschiedenen denkbaren Möglichkeiten seien zwei herausgehoben, die sich aus unserer Relation M/c_H und dem Bilde Staudinger's vom Aufbau des Stärkemoleküls ergeben. Man kann einmal die Uronsäuregruppen als Glieder der Hauptkette formulieren, dann ist der Abstand starr und beträgt 2 Glykopyranosereste. Denkt man sich jedoch eine

Uronsäuregruppe an der gleichen Stelle je einer der 20 Zuckerreste langen Zweigketten, so wird, falls diese der Hauptkette anliegen, der Gruppenabstand wieder 2 Zuckerreste entsprechen. Bei Aufspaltung der Zweige würde jedoch dieser Abstand der Ionisationsorte variieren und unter Umständen auch Werte von 20 Monoseresten und darüber erreichen können.

Der grundsätzliche Unterschied zwischen dem Falle der relativ niedrigmolekularen Z-Stärke und den hochmolekularen Pflanzengummiolen würde nach diesen Darlegungen nicht in den Abständen der ionogenen Gruppen, sondern in der Ladungszahl gelegen sein. Die einzelnen Stärketeilchen würden bei Verdünnung beliebig weit auseinanderweichen können und sich schließlich der Gegenionenverteilung eines 1—3- oder 1—4-wertigen, typischen Elektrolyten nähern können. Es wären demnach einerseits mit sinkender Konzentration wenig ansteigende Dissoziationsgrade (der azidoiden Form) bzw. Abweichungskoeffizienten (der Salze) zu erwarten. Andererseits würden z. B. die f_λ -Werte der Salze schließlich in noch erreichbaren niedrigen Konzentrationen dem Werte 1 zustreben können. Die nachstehende, noch zu erörternde Fig. 5 gibt diese Beziehungen u. a. für das Na-Salz der Z-Stärke wieder.

Etwas komplizierter erscheinen die Verhältnisse bei unseren P-freien Dextrinen, da hier unter Zugrundelegung des mittleren Mgw. 6000 jedenfalls eine größer Zahl von ungeladenen auf ein geladenes D-Teilchen entfällt. Die Größe dieser Relation hängt nun ganz von der Zahl der Ladungen ab, die man einem D-Teilchen zuordnet. Nimmt man eine einzige Ladung je geladenes Teilchen an, dann ergeben sich die Werte der Tabelle I für den Prozentgehalt geladener Teilchen, welche sich für zwei im Teilchen vereinigte Ladungen halbieren müssen.

Berücksichtigt man unsere elektrochemischen Erfahrungen bei der löslichen Stärke, die eine bemerkenswerte Beziehung zu Staudinger's Konstitutionsbild aufweisen, dann wird man auch für Uronsäure enthaltendes Dextrin auf ca. 20 Zuckerreste eine Ladung annehmen dürfen. Daraus würde sich ergeben, daß unsere D-Teilchen bei einer Aufspaltung in der mittleren Hauptkette zwei ganze oder teilweise abgebaute Zweigketten und höchstens zwei Ladungen tragen könnten. Alle obigen Betrachtungen über den Abstand dieser Ladungen werden auch hier Geltung haben und das Ergebnis würde sein, daß die geladenen D-Teilchen 1—1-wertig oder 2—1-wertig einzusetzen sind. Im ersteren Falle würde nach Tabelle I auf 4 D-Teilchen ein 1-wertiges, im letzteren auf 8 D-Teilchen ein 2-wertiges kommen. Würde jedoch die Dextrinbildung aus Stärke unter Abspaltung der Zweigketten erfolgen und wären etwa die Hauptketten zugleich die Träger der Urs, dann sind vielerlei Varianten von Höhenwertigkeit der geladenen Teilchen möglich. Gegen eine sekundäre ionische Mizellen-

¹⁵⁾ Loc. cit., Fußnote 11.

¹⁶⁾ E. Valkó, Kolloid-Z. 51, 130 (1930).

¹⁷⁾ H. Staudinger und H. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 819 (1936); H. Staudinger und E. Husemann, Ann. 527, 159 (1937).

bildung nach Art der McBain'schen Seifenmizelle scheinen uns gewichtige Gründe, vor allem das Verhalten der ungeladenen Teilchen, zu sprechen.

Wir haben in der Tat gewisse Anhaltspunkte dafür, daß die geladenen D-Teilchen höher als einwertig sind, erstens in der Beweglichkeit der Anionen v_∞ , die mit 50 für D (und 60 für Z-Stärke) rationale Werte für f_λ ergibt, während der mittlere Wert für 1-wertige organische Anionen $v_\infty = 30$ schon in mäßigen Konzentrationen zu unmöglich hohen Leitfähigkeitskoeffizienten führen würde. Auch die starke Elektroschichtung der Urs-D-Teilchen, welche bei fortgesetzter E.D. zu ihrer beträchtlichen Anreicherung in der unteren Schichte führt (s. o. Versuche mit D_4), ist mit Einwertigkeit des Teilchens und entsprechend geringer Äquivalentbeweglichkeit desselben nicht zu vereinen. In der Fig. 5 sind die f_λ -Werte der Na-Salze von hochgereinigtem D_1 und von Z-Stärke S_3 und zum Vergleiche f_λ von Na-Azetat, Sulfat und Na_4FeCy_6 , sowie nach den demnächst erscheinenden Versuchen von Pauli und L. Sternbach an Na-Alginat wiedergegeben.

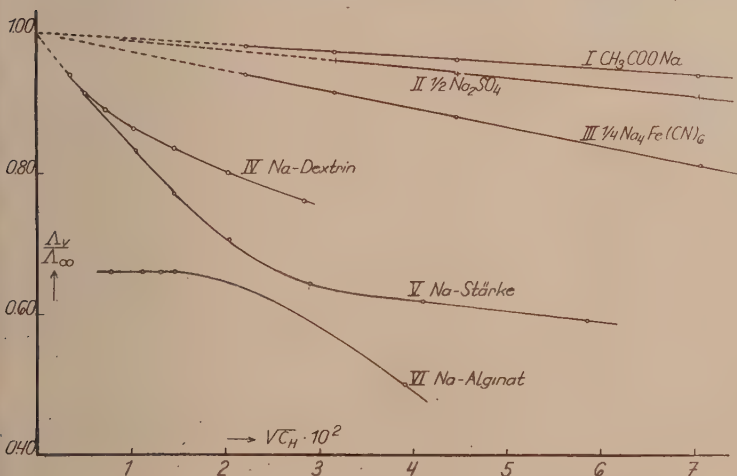


Fig. 5

Die Figur zeigt, daß bei den Na-Salzen des Dextrins und der Stärke die f_λ -Werte in den äußersten Verdünnungen gegen Eins tendieren. Darin verhalten sie sich verschieden von dem hochpolyvalenten Kolloidtypus des beigefügten Alginates, dessen Leitfähigkeitskoeffizient praktisch konstant wird und einem beträchtlich unter 1 liegenden Grenzwert zuzustreben scheint. Zugleich ist aber erkennbar, daß in einem Konzentrationsbereich, in welchem 1—4- sowie 1—2-wertige typische Elektrolyte bereits nahezu vollständige Ionenaktivität aufweisen, die Salze von

D und S einen tief unter 1 gelegenen f_λ -Wert geben. Erst in den allerhöchsten Verdünnungen streben ihre f_λ -Kurven steil gegen den Koeffizienten 1.

Man kann die hier dargestellten Beziehungen dahin formulieren, daß bei den Na-Salzen unserer relativ niedrig molekularen Stärkeabkömmlinge die interionischen Anziehungskräfte erheblich über das Maß hinausgehen müssen, das für Elektrolyte gleicher Wertigkeit gilt. Während also etwa für unser Alginat mit seinem geringen Abstände (5,5 Å) der ionogenen Gruppen und mit einer Ladungszahl, die für eines der sicher hochlinearen Makromoleküle in die Tausende gehen dürfte, schon diese elektrochemische Struktur im wesentlichen den Verlauf der λ -, f_λ - und K_c -Kurven verständlich zu machen vermag, reicht die gleiche Erklärungsweise für unsere niedrigvalenten Stärkeabkömmlinge nicht aus. Besonders auffallend wird diese Diskrepanz im Falle unseres niedrigwertigen D-Teilchens.

Man kann hier an folgende Erklärungsmöglichkeit denken. Wir wissen, daß schon auf ein zweifach geladenes D-Teilchen 7 ungeladene entfallen. Allen diesen Kolloidteilchen wird im Grunde eine Fadenmolekülstruktur zukommen, wobei primär ein Teilchen vielfach Doppelzweige von ca. 20 Monoseresten darstellt. Die ausgreifende Molekularbewegung und der weite Spielraum derselben, der für jedes Teilchen optimal eine Kugel vom Durchmesser über 200 Å darstellt, wird selbst in relativ hohen Verdünnungen im zeitlichen Durchschnitt zur Bildung eines, wenn auch labilen, weitmaschigen Netzes führen können. Gerade beim Dextrin mit seiner bedeutenden Überzahl ungeladener Teilchen wird dieses Netz zu einem Hindernis für die freie Ausbreitung der Gegenionen werden. Diese sterische

Behinderung muß im Sinne einer Begünstigung der elektrostatischen Anziehung und damit der Ioneninaktivierung und ihrer Assoziation wirken, was sowohl im Zurückbleiben der Abweichungskoeffizienten der Salze wie auch des Dissoziationsgrades der azidoiden Formen zum Ausdruck kommen würde.

In ganz hohen Verdünnungen wird schließlich infolge der Abnahme der wirksamen Zusammenstöße eine zunehmende Auflockerung und Auftrennung des Molekülnetzes erfolgen. Dem entspricht ein Konzentrationsbereich, in welchem das K_c der azidoiden Form und ebenso die Abweichungskoeffizienten der Salze stärker anwachsen. Der eigentümliche Gang von K_c in den äußersten Verdünnungen — Minimum-

bildung beim azidoiden D— sowie das steile Umbiegen der f_λ -Kurven der Salze gegen den Grenzwert 1 würden sich auf diese Weise ohne Zwang verstehen lassen. Dieses kritische Konzentrationsgebiet, das allerdings nur entfernt an eine dem Mizellarzerfall von Seifen und verwandten Paraffinkettensalzen entsprechende, von Burry und Mitarbeitern, Mc Bain, Lottermoser und Püschel, G. S. Hartley¹⁸⁾ näher studierte Erscheinung erinnert, liegt für unseren Fall bei $c_H = 10^{-4}$ bis 10^{-5} n.

Auch für die Z-Stärke, deren mögliche Anordnungen der Uronsäuregruppen oben erörtert wurden, können bei den langen Zweigketten die Bedingungen für eine sterische Dissoziationshemmung gegeben sein. Diese hier zur Diskussion gestellte Möglichkeit erscheint einer strengen experimentellen Prüfung¹⁹⁾ zugänglich.

Es braucht nicht erst betont zu werden, daß die hier erörterte niedrigvalente elektrochemische Struktur des Dextrins sowohl mit dem Fehlen einer Sensibilisierung der Flockung von lyophoben Kolloiden²⁰⁾ als auch dem Bestehen der Beziehung $f_\lambda \approx f_a$ bestens vereinbar ist, denn die zur Sensibilisierung nach den Arbeiten am Institute erforderliche nukleare Aggregation — Anlagerung der lyophoben an die in geringer Konzentration vorhandenen lyophilen Teilchen — setzt ebenso wie der starke Bremseffekt auf die Gegenionenwanderung im Felde der Kolloidionen, der die charakteristische Relation $f_\lambda < f_a$ bewirkt, eine entsprechend hohe Ladungszahl und Ladungsdichte des lyophilen Kolloides voraus.

Im vollen Einklang mit dem niedrigvalenten Charakter beider Stärkeabkömmlinge steht es auch, daß diese, wie unsere Versuche (in 1proz. und 2proz. Lösung bei 25°) ergaben, keine Änderung der Viskosität beim Übergang von der azidoiden Form zum Salz erfahren. Dieses Verhalten spricht gegen eine Streckung oder Aufspreizung der Moleküle infolge ihrer gesteigerten Aufladung, wie sie sich bei polyvalenten linearen Kolloidelektrolyten vom Typus etwa des G.a.- oder des Alignatsols nachweisen ließ. Bemerkenswert erscheint ferner, daß in gleicher Konzentration l. Stärke und Dextrin keinen erheblichen Unterschied der Viskosität (für 2 Proz. $\eta = 1,173$ bzw. 1,170) aufweisen. Dieses Verhalten würde im Sinne der Einstein'schen Formel für in Flüssigkeit suspendierte kugelige Teil-

chen einer praktischen Unabhängigkeit vom Teilchenvolumen entsprechen. Es würde auch durchaus zu dem — in Anlehnung an Staudinger's Konstitutionsbild der Stärke — oben angenommenen Aufbau unserer Stärkederivate stimmen. Dieser könnte nämlich in dem Bereich ihrer Teilchengewichte nur eine sehr geringe Verschiebung in der Lineardimension ergeben.

Die durch unsere Beobachtungen nahegelegte Verfolgung der Säuregruppen in der aufsteigenden Reihe der Stärkederivate und ihrer näheren Beziehungen zu den P-freien und P-haltigen Anteilen derselben dürfte dem Organiker manche dankbare Aufgabe stellen.

Zusammenfassung.

1. An mit Hilfe von E.D. und E.Dek. hochgereinigtem Dextrin und löslicher Stärke (nach Zulkowsky) wird mittels potentiometrischer und konduktometrischer Messungen sowie mittels P-Analysen eine elektrochemisch-konstitutive Untersuchung der azidoiden Formen und der Salze ausgeführt.

2. Bei Dextrin lassen sich P-haltige und P-freie Typen gewinnen, die mit und ohne Phosphorsäureresten eine reiche Zahl von Säuregruppen aufweisen, welche nach ihrer Stärke und ihrem Verhalten als Uronsäure (Urs) anzusprechen sind. Die gereinigte Zulkowsky-Stärke ist P-frei und ihr stark saurer Charakter wäre lediglich auf Urs zurückzuführen.

3. Elektrodekantationsversuche an Dextrin lehren, daß sich sowohl ungeladene als auch Phosphorsäure sowie Uronsäure tragende Dextrinteilchen voneinander trennen lassen, also nebeneinander bestehen.

4. Es wird der Gang des Dissoziationsgrades α und der Dissoziationskonstante K_c der P-freien sauren Stärkederivate abhängig von der fortschreitenden Verdünnung untersucht und mit derselben ein Zurückbleiben von α und ein entsprechender Abfall von K_c festgestellt. Auch die Leitfähigkeitskoeffizienten der zugehörigen Salze zeigen einen charakteristischen, von dem bei polyvalenten Kolloidelektrolyten verschiedenen Verlauf mit sinkender Konzentration, ebenso die Relation f_λ zu f_a bei den azidoiden Formen.

5. Die möglichen Erklärungen für dieses Verhalten werden von elektrochemisch-konstitutiven Gesichtspunkten erörtert und die Frage einer sterischen Behinderung der Gegenionen-Ausbreitung und damit Begünstigung ihrer Inaktivierung zur Diskussion gestellt.

* * *

Zum Schlusse erlaubt sich der eine von uns (Dr. J. Szper) der Felix Wiślicki-Stiftung für die Gewährung eines Auslandstipendiums seinen ergebensten Dank auszusprechen.

¹⁸⁾ Literatur bei G. S. Hartley, Aqueous solutions of paraffin-chain salts (Paris 1936).

¹⁹⁾ Versuche mit Herrn W. Hoff sind bereits im Gange.

²⁰⁾ Siehe Fußnote 1.

Genügt eine einzige Konstante für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von hochpolymeren Verbindungen?

Von I. Sakurada.

(Eingegangen am 2. Dezember 1937.)

(Aus dem Technisch-Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Kioto, Japan.)

1. Einleitung.

Dank theoretischer Untersuchungen von Einstein¹⁾, Jeffery²⁾, Eisenschitz³⁾, Kuhn⁴⁾ Onsager⁵⁾ und Guth⁶⁾ wurde festgestellt, daß sich die relative Viskosität η_{rel} einer Lösung durch die folgende einfache Gleichung ausdrücken läßt,

$$\eta_{rel} = 1 + a \frac{\varphi c}{100}, \quad (1)$$

wobei a den Form-Faktor des Teilchens, d. h. eine nur von der Form der Teilchen abhängige Konstante, φ das spezifische Volumen des Teilchens, d. h. das Volumen in ccm von 1 g trockner Substanz in der Lösung und c die Konzentration der Lösung, d. h. g trockner Substanz in 100 ccm Lösung bedeuten. Die Gleichung (1) ist natürlich nur dann gültig, wenn die Konzentration der Lösung so niedrig ist, daß keinerlei Beeinflussung zwischen den Teilchen in Frage kommt.

Der Form-Faktor a wurde von den oben genannten Forschern für verschiedene Teilchenform abgeleitet. Hier seien nur die Werte, die unter Berücksichtigung der Brown'schen Bewegung gewonnen worden sind, angegeben.

Teilchenform	Autor	a
Kugel	Einstein	2,5
Stäbchen	Eisenschitz	$(l/d)^2$
		$15 \left\{ \ln(2l/d) - \frac{3}{2} \right\}$
Stäbchen	Kuhn	$2,5 + \frac{1}{16} (l/d)^2$
Stäbchen	Guth	$2,5 + \frac{1}{16} (l/d)^2$
Stäbchen-Kreuz	Kuhn	$2,5 + \frac{1}{8} (l/d)^2$

In der obigen Tabelle bedeuten l die Länge und d die Dicke des stäbchenförmigen Teilchens ($l \gg d$).

¹⁾ Einstein, Ann. Physik **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911); Kolloid-Z. **27**, 137 (1913).

²⁾ Jeffery, Proc. Roy. Soc. London **102**, 161 (1923).

³⁾ Eisenschitz, Z. physik. Chem. Abt. A. **163**, 133 (1933).

⁴⁾ Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. A. **161**, 427 (1932).

⁵⁾ Onsager, Physic. Rev. A. **40**, 1028 (1932).

⁶⁾ Guth, Kolloid-Z. **74**, 147 (1936).

Obwohl die Größe von a hydrodynamisch abgeleitet worden ist, ist es unmöglich, diese Größe aus Viskositätsdaten allein zu ermitteln, weil zwei Konstanten a und φ nur als ein Produkt in der Gleichung enthalten sind. Man muß vorläufig sich damit begnügen, entweder die Größe von $a \frac{\varphi}{100}$, d. h. $\frac{\eta_{rel}-1}{c}$ oder η_{sp}/c bzw. $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$ als eine charakteristische Konstante der gelösten Substanz zu betrachten oder durch Einsetzung von $a = 2,5$ die Größe von φ zu berechnen. φ ist dann nichts anderes als das scheinbare spezifische Volumen $f^7)$. Es ist hieraus klar, daß eine einzige Konstante $\frac{a \varphi}{100}$ genügt, um die Konzentrationsabhängigkeit der Lösung zu charakterisieren. Dabei muß natürlich die Konzentration so niedrig sein, daß experimentell die Proportionalität zwischen η_{sp} und c erhalten ist.

Nun erhebt sich die Frage, ob eine einzige Konstante genügt, wenn man mit der Konzentration höher geht, so daß die Terme höherer Ordnung von c mitberücksichtigt werden müssen. Berücksichtigt man die Terme erster und zweiter Ordnung der Konzentration, dann lautet die Gleichung

$$\eta_{rel} = 1 + a \frac{\varphi c}{100} + b \left(\frac{\varphi c}{100} \right)^2. \quad (2)$$

Hierin bedeutet b eine Konstante, die wieder von der Form abhängig ist. b ist eigentlich nicht nur von der Teilchenform (rein hydrodynamische Beeinflussung der Teilchen), sondern auch von der Teilchenassoziation und von der mechanischen Wechselwirkung zwischen den Teilchen abhängig⁸⁾. Die Größe von b wurde von Eirich für kugelförmige Teilchen berechnet und beträgt 14,1⁹⁾. In annähernder Übereinstimmung mit der Theorie wurde gefunden mit Hilfe einer Modellsuspension $b = 9^{10)}$.

Eine strenge Berechnung der Konzentrationswirkung von Stäbchen liegt noch nicht vor,

⁷⁾ I. Sakurada, Kolloid-Z. **63**, 311 (1933); vgl. ferner H. L. Bredée und J. de Booy, Kolloid-Z. **79**, 31 (1937).

⁸⁾ Vgl. Guth, loc. cit.

⁹⁾ F. Eirich und H. Mark, Ergeb. exakt. Naturwiss. **15**, 25 (1936).

¹⁰⁾ F. Eirich, M. Bunzl und H. Margaretha, Kolloid-Z. **74**, 276 (1936).

sondern bisher nur eine Abschätzung von E. Guth¹¹⁾. Es wird hierüber später nochmals die Rede sein.

Bestände zwischen $a\varphi$ und $b\varphi^2$ eine von der Teilchenform unabhängige einfache Beziehung, dann kann man sagen, daß eine einkonstantige Konzentrationsgleichung bis zu etwas konzentrierteren Lösungen anwendbar ist, als die einfache Proportionalität zwischen η_{sp} und c besteht.

In diesem Zusammenhang muß an die Fikentscher-Mark-Sakurada'sche Gleichung¹²⁾

$$\eta_{rel} = 1 + \frac{a'\varphi'c}{100 - \varphi'c} \quad (3)$$

erinnert werden. Diese Gleichung unterscheidet sich von der Gleichung (1) darin, daß die Konzentration ähnlich wie bei der van der Waals'schen Gleichung korrigiert worden ist. In den früheren Abhandlungen wurden a' durch a , φ' durch φ ausgedrückt und als Form-Faktor und spezifisches Volumen bezeichnet. Es seien nunmehr die Bezeichnungen wie oben abgeändert und nicht a' und φ' , sondern nur a und φ als Form-Faktor bzw. spezifisches Volumen bezeichnet.

Gleichung (3) läßt sich folgenderweise umformen

$$\frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{100}{a'\varphi'} - \frac{1}{a'}c. \quad (4)$$

Diese Gleichung ist bei Lösungen von natürlichen und synthetischen hochmolekularen Verbindungen¹³⁾ praktisch bis zu einer Konzentration $\varphi'c = 50$ sehr gut anwendbar und gestattet die Ermittlung von einzelnen Werten von a' und φ' . Nach unseren zahlreichen Berechnungen variiert φ' sehr stark mit dem $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$ -Wert, und zwar von etwa 3 bis 1000, während a' bei den natürlichen Hochpolymeren zwischen 1 und 4 und bei den synthetischen zwischen 1 und 10 schwankt¹⁴⁾. Obwohl Gleichung (3) nicht streng theoretisch ist, war es naheliegend anzunehmen, daß a' dem echten Form-Faktor in Gleichung (1) bzw. (2) entspricht, weil a' bei den natürlichen Hochpolymeren in den meisten Fällen um den für das kugelförmige Teilchen charakteristischen Wert von 2,5 schwankt und es schwer anzunehmen war, daß es immer zufälligerweise solch einen Wert er-

gibt. Es soll in der vorliegenden Abhandlung nachgesehen werden, ob unsere frühere Deutung streng theoretisch haltbar ist.

Abgesehen von der Deutung der Konstanten ist es durch unsere oben genannten Untersuchungen sicher, daß eine einkonstantige Gleichung schon bei ziemlich niedrigen Konzentrationen nicht ausreicht, um die Beziehung zwischen der Viskosität und der Konzentration genau darzustellen.

2. Beziehung zwischen a und b in der allgemeinen Viskositätsgleichung

$$\eta_{rel} = 1 + a \frac{\varphi c}{100} + b \left(\frac{\varphi c}{100} \right)^2.$$

Die allgemeine theoretische Grundgleichung (2) läßt sich folgenderweise umformen

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{a\varphi}{100} + b \left(\frac{\varphi}{100} \right)^2 c. \quad (5)$$

Diese Gleichung bedeutet, daß η_{sp}/c linear mit der Zunahme der Konzentration zunimmt. Durch diese Gleichung läßt sich graphisch $\frac{a\varphi}{100}$ und $b \left(\frac{\varphi}{100} \right)^2$ ermitteln; der Ordinatenabschnitt entspricht $\frac{a\varphi}{100}$ und die Neigung $b \left(\frac{\varphi}{100} \right)^2$. Mit Hilfe von diesen Werten läßt sich leicht eine Beziehung zwischen a und b finden, nämlich¹⁵⁾

$$\left(\frac{a \cdot \varphi}{100} \right)^2 / b \left(\frac{\varphi}{100} \right)^2 = \frac{a^2}{b} = m. \quad (6)$$

In der Tabelle I und II sind die so ermittelten Größen von $\frac{a\varphi}{100}$, $b \left(\frac{\varphi}{100} \right)^2$ und m angegeben. Tabelle I bezieht sich auf die natürlichen und Tabelle II auf die synthetischen hochpolymeren Verbindungen. Es fällt auf, daß m sich trotz großer Veränderung von $\frac{a\varphi}{100}$ und $b \left(\frac{\varphi}{100} \right)^2$ nicht stark verändert. Bei den natürlichen hochpolymeren Verbindungen liegt m zwischen 1,03 und 2,64 und beträgt durchschnittlich 1,80; es liegt offenbar kein Zusammenhang zwischen den Größen von $\frac{a\varphi}{100}$, d. h. $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$ und m vor¹⁶⁾.

Die Abweichung von m liegt außerhalb der Fehlergrenze. Es geht hieraus hervor, daß man die Beziehung zwischen Viskosität und Konzentra-

¹¹⁾ E. Guth, Kolloid-Z. **74**, 147 (1936); **75**, 15 (1936).

¹²⁾ H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929); I. Sakurada, Kolloid-Z. **64**, 195 (1935).

¹³⁾ I. Sakurada, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1045 (1934).

¹⁴⁾ I. Sakurada und A. Kotera, Cellulosechemie **17**, 130 (1936).

¹⁵⁾ Vgl. O. Kratky und G. Saito, Cellulosechemie **16**, 585 (1935).

¹⁶⁾ Wahrscheinlich ist die Größe von m bei typisch niedermolekularen Substanzen immer ungefähr 1.

tion in grober Annäherung, aber nicht streng, durch eine einkonstantige Gleichung darstellen kann. Nimmt man an, daß die Teilchen kugelförmig sind und $a = 2,5$, dann muß b durchschnittlich 3,5 sein. Dieser Wert ist etwa die Hälfte von dem von Guth und Mitarbeitern für Kugelsuspensionen experimentell gefundenen Wert von 8 bzw. etwa ein Viertel des theoretisch abgeleiteten Wertes von 14,1. Eirich, Margaretha und Bunzl¹⁷⁾ haben ferner durch Modellversuche an Stäbchensuspensionen experimentell festgestellt, daß sich die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität allgemein durch dieselbe Gleichung wie bei Kugeln ausdrücken läßt, wenn man die

Volumenkonzentration mit den zugehörigen Faktoren F multipliziert, d. h. daß sich alle Kurven nach

$$\eta_{sp} = 2,5 F \left(\frac{\varphi c}{100} \right) + 8 F^2 \left(\frac{\varphi c}{100} \right)^2 \quad (7)$$

darstellen lassen. F ist natürlich von der Konzentration unabhängig. Im Vergleich zu diesen Modellversuchen können die obigen rechnerischen Resultate so interpretiert werden, daß die Wechselwirkung der Teilchen in Lösungen von verschiedenen viskosen Nitro- und Azetylzellulosen sowie Kautschuk untereinander fast dieselbe und durchschnittlich viel kleiner ist als bei Kugel-

Tabelle I. $\frac{a\varphi}{100}$, $b \left(\frac{\varphi}{100} \right)^2$, m , a' und a'/m bei verschiedenen Systemen (natürliche Hochpolymere).

Autor der Messung	Gelöste Substanz	Lösungsmittel	$\frac{a\varphi}{100}$	$b \left(\frac{\varphi}{100} \right)^2$	m	a'	a'/m
Fikentscher und Mark ¹⁾	Nitrierte Baumwolle	Butylazetat	12,4	112	1,37	2,46	1,79
	Nitrozellulose dick		5,5	11,6	2,11	3,30	1,56
	Nitrozellulose mittel		2,3	3,4	1,56	2,04	1,31
	Nitrozellulose dünn I		0,745	0,275	2,05	3,05	1,48
	Nitrozellulose extra dünn		0,54	0,18	1,62	2,24	1,38
	Nitrozellulose ultra dünn		0,41	0,10	1,64	2,79	1,70
Sakurada und Kotera ²⁾	Nitrierte Baumwolle, S0	Azeton	20,8	380	1,44	2,55	1,77
	Nitrierte Baumwolle, S16		15,5	202	1,19	2,46	2,06
	Nitrierte Baumwolle, S17		13,6	145	1,28	2,49	1,94
	Nitrierte Baumwolle, S18		12,1	121	1,20	2,86	2,38
	Nitrierte Baumwolle, S19		9,95	67	1,46	2,94	2,01
	Nitrierte Baumwolle, S20		7,44	35	1,55	2,90	1,87
Herzog und Deripasko ³⁾	Cellit	Methylglykol	1,65	1,05	2,59	3,83	—
	Cellit, Fraktion A III		2,50	4,0	1,56	—	—
	Cellit, Fraktion A III M		2,10	1,6	2,75	3,98	1,44
	Cellit, Fraktion M II		1,82	1,34	2,47	4,25	1,72
	Cellit, Fraktion B II B		1,29	0,71	2,34	3,04	1,30
	Cellit, Fraktion C II		0,80	0,32	2,00	2,56	1,28
Hess und Philippoff ⁴⁾	Cellit, Fraktion C3	Eisessig	1,76	2,48	1,25	—	—
Sakurada u. Taniguchi ⁵⁾	Triazetylzellulose, Frakt. II	Chloroform	0,49	0,18	1,33	2,3	1,73
	Triazetylzellulose, Frakt. III		0,91	0,36	2,26	2,9	1,28
Sakurada und Taniguchi ⁵⁾	Zellulosedextrinazetat, Fraktion B I	Chloroform	0,0705	0,00485	1,025	1,86	1,81
	Fraktion B II		0,081	0,0049	1,34	2,10	1,57
	Fraktion B V		0,11	0,0105	1,05	2,52	2,40
	Fraktion B V		0,11	0,0105	1,05	2,52	2,40
Fikentscher und Mark ¹⁾	Crep Kautschuk, ungewalzt	Chlorobenzol	4,7	15,8	1,40	1,85	1,32
	Crep Kautschuk, 30'' gew.		3,44	6,74	1,76	3,89	2,21
	Crep Kautschuk, 50'' gew.		1,96	1,55	2,48	3,65	1,53
	Crep Kautschuk, 75'' gew.		1,04	0,47	2,30	3,76	1,63
	Crep Kautschuk, 140'' gew.		0,83	0,29	2,38	3,22	1,35
	Crep Kautschuk, 175'' gew.		0,73	0,23	2,35	3,3	1,40
	Crep Kautschuk, 225'' gew.		0,616	0,144	2,64	3,7	1,40

¹⁾ Fikentscher und Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).

²⁾ Sakurada und Kotera, Cellulosechemie **17**, 130 (1936).

³⁾ Herzog und Deripasko, Cellulosechemie **13**, 25 (1932).

⁴⁾ Hess und Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937).

⁵⁾ Sakurada und Taniguchi, J. Soc. Chem Ind. Japan **37**, 486B (1937).

¹⁷⁾ Eirich, Margaretha und Bunzl, Kolloid-Z. **74**, 276 (1936); **75**, 20 (1936).

Tabelle II. $\frac{a\varphi}{100}$, $b\left(\frac{\varphi}{100}\right)^2$, m , a' und a'/m bei verschiedenen Systemen (synthetische Hochpolymere).

Autor der Messung	Gelöste Substanz	Lösungs- mittel	$\frac{a\varphi}{100}$	$b\left(\frac{\varphi}{100}\right)^2$	m	a'	a'/m
Staudinger ¹⁾	Polystyrol M.G. 600	Tetralin	0,0324	0,00091	1,15	1,16	1,01
	Polystyrol M.G. 1750		0,059	0,00205	1,70	1,87	1,10
	Polystyrol M.G. 2350		0,067	0,0025	1,80	2,18	1,21
	Polystyrol M.G. 2560		0,068	0,0028	1,650	2,18	1,32
	Polystyrol M.G. 3000		0,074	0,0042	1,31	2,32	1,77
	Polystyrol M.G. 5200		0,080	0,006	1,07	2,44	2,27
	Polystyrol M.G. 23000		0,38	0,052	2,78	4,96	1,75
	Polystyrol M.G. 120000		2,1	0,88	5,01	7,3	1,45
	Polystyrol M.G. 190000		3,2	2,64	4,38	4,58	1,04
Danes ²⁾	Polystyrol NP ₂	Benzol	0,154	0,0078	3,04	3,22	1,06
	Polystyrol MA ₂₄		1,13	0,40	3,20	3,45	1,08
	Polystyrol HF ₂		4,00	3,16	5,06	6,02	1,19
Kraemer ³⁾	ω -Oxydekansäure M.G. 780	Tetra- chlor- äthan	0,104	0,00875	1,23	2,44	1,98
	ω -Oxydekansäure M.G. 1710		0,151	0,0154	1,48	3,93	2,65
	ω -Oxydekansäure M.G. 5670		0,41	0,074	2,28	4,52	1,98
	ω -Oxydekansäure M.G. 9330		0,6	0,153	2,35	5,48	2,29
	ω -Oxydekansäure M.G. 25200		1,82	0,66	5,03	7,95	1,58

¹⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 173.

²⁾ Danes, Kolloid-Z. 73, 174 (1935).

³⁾ Kraemer, J. physic. Chem. 36, 3173 (1932).

und Stäbchensuspensionen. Man wird daraus folgern können, daß die angestellten Modellbetrachtungen den experimentellen Befunden bei den natürlichen hochpolymeren Verbindungen zwar nahe kommen, aber doch noch etwas verschieden sind. Es ist scheinbar bei der gegenseitigen Beeinflussung zweier Störungsgebiete nicht gleich, ob mikroskopische Teilchen ohne Brown'sche Bewegung oder lyophile Kolloidteilchen im Mittelpunkt der Störung sitzen.

Bei den synthetischen hochpolymeren Verbindungen ist die Sachlage etwas anders; a ist nicht mehr von $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$ unabhängig, sondern nimmt mit der Zunahme von $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$ allmählich zu. Der größte Wert von a beträgt nicht nur bei Polystyrolen, sondern auch bei ω -Oxydekansäuren etwa 5.

Der Zahlen-Faktor 3,5 bei den natürlichen Hochpolymeren muß hier etwa 1,25 sein. Das deutet zweifelsfrei auf einen etwas anderen Mechanismus der Wechselwirkung der Teilchen von synthetischen und natürlichen hochpolymeren Verbindungen¹⁸⁾ hin.

3. Bedeutung der Konstante a' in der Fikentscher-Mark-Sakurada'schen Gleichung.

Wie schon oben kurz erwähnt worden ist, waren wir seit etwa drei Jahren geneigt anzu-

nehmen, daß die Konstante a' in der Fikentscher-Mark-Sakurada'schen Gleichung (3) bzw. (4) dem echten Form-Faktor der Teilchen, d. h. dem a der allgemeinen Viskositätsgleichung (2) bzw. (5) entspricht. Gleichung (5) bedeutet, daß die η_{sp}/c , c -Kurve eine Gerade ist, während nach Gleichung (4) umgekehrt die c/η_{sp} , c -Kurve eine Gerade darstellen muß. In der Tat sind innerhalb der Fehlergrenze die beiden Gleichungen formal gültig, und es läßt sich vorläufig nicht sagen, welche Gleichung die experimentellen Daten besser darstellen kann. Man kann aber heute schon so viel sagen, daß Gleichung (3) bzw. (4) bis zu etwas höheren Konzentrationen formal gültig ist als (2) bzw. (5). Weil bis zu einer bestimmten Konzentration die beiden Gleichungen formal gültig sind, kann man die rechten Seiten der Gleichungen von (2) und (3) gleichsetzen und eine Beziehung zwischen a , b , φ und a' , φ' finden.

Man sieht zunächst ohne weiteres, daß

$$\frac{a\varphi}{100} = \frac{a'\varphi'}{100} = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}. \quad (8)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung ergibt sich schließlich

$$\frac{a^2}{ba'} - 1 = \frac{\varphi'c}{100} \quad (9)$$

die Wechselwirkung zwischen den Teilchen nicht vorhanden ist, der Unterschied von synthetischen und natürlichen hochpolymeren Verbindungen nicht zu erkennen.

¹⁸⁾ Wie in einer anderen Abhandlung gezeigt wird, ist bei recht niedriger Konzentration, bei der

Es geht hieraus hervor, daß mindestens eine von den vier Konstanten a , a' , b und φ' nicht von der Konzentration unabhängig ist. Da von uns festgestellt worden ist, daß Gleichung (3) bis zu solcher Konzentration gültig ist, daß $\varphi'c$ etwa gleich 50 ist, so muß die Größe der rechten Seite der Gleichung (3) zwischen 1 und 0,5 liegen; sie beträgt also durchschnittlich 0,75. Es folgt daraus

$$a' = \frac{a^2}{b} (1 \text{ bis } 2) \approx 1,5 m. \quad (10)$$

Aus Gleichung (10) geht hervor, daß a' zwar von der Form der Teilchen abhängt, jedoch nicht dem Form-Faktor der ersten Ordnung von c , sondern dem Verhältnis des Quadrates des Form-Faktors der ersten zu dem Form-Faktor der zweiten Ordnung von c entspricht. In den vorigen Tabellen wurden a' und a'/m auch wiedergegeben. Der Mittelwert von a'/m beträgt 1,63; dieser Wert stimmt mit dem theoretisch gefundenen Wert von 1,50 ziemlich gut überein. Bei den natürlichen hochpolymeren Verbindungen beträgt m , wie schon oben erwähnt worden ist, durchschnittlich 1,80, daher muß a' stets in der Nähe von $1,80 \cdot 1,63 = 2,94$ liegen. Dies ist der Grund dafür, daß bei den natürlichen hochpolymeren Verbindungen als a' gewöhnlich eine Größe, die von 2,5 wenig abweicht, erhalten worden ist und uns veranlaßte anzunehmen, daß a' wirklich den Form-Faktor bedeute und daher die Teilchen annähernd kugelförmig sein müssen. Hierdurch wird unsere frühere Schlußfolgerung in bezug auf die Teilchenform¹⁹⁾ hinfällig. Dagegen wird unsere Folgerung, daß zwischen den Lösungen künstlicher Hochpolymerer und denen der hochmolekularen organischen Naturstoffe ein Unterschied besteht, nicht berührt. Es wurde von dem Verfasser schon früher bemerkt: „Diese Folgerung wird auch dann nicht erschüttert, wenn sich herausstellen sollte, daß die der vorausgehenden Ableitung zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht zutreffen.“ In der Tat wurde in der vorliegenden Abhandlung mit Hilfe der neuen Konstante m gezeigt, daß zwischen den Lösungen der künstlichen Hochpolymeren und denen der hochmolekularen organischen Naturstoffe offenbar in bezug auf die Wechselwirkung der Teilchen ein wesentlicher Unterschied vorhanden ist.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, daß kürzlich von verschiedenen Forschern festgestellt worden ist, daß die Lösungen von natürlichen hochpolymeren Verbin-

dungen z. B. von Nitrozellulosen in bezug auf ihre Viskosität—Konzentrations-Beziehung von denen der Polystyrole wesentlich verschieden sind. Die Konstanten a' (nach Sakurada und Mitarbeiter), A [nach Bredée und de Booy²⁰⁾], α_2 [nach Houwink und Klassen²¹⁾] bzw. m (vorliegende Abhandlung) bleiben bei den natürlichen Verbindungen in einem großen Bereich der Viskosität der Substanz fast unverändert, während sie sich bei Polystyrolen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht stetig verändern.

4. Über die Konstante m in den gewöhnlichen rein empirischen Viskositätsgleichungen.

Wie von mir vor etwa fünf Jahren und kürzlich von Bredée und de Booy²²⁾ weiter an anderen Beispielen gezeigt worden ist, lassen sich fast alle empirischen Viskositätsgleichungen in einer Reihe von Potenzen von c entwickeln. Mit Hilfe von diesen Reihen läßt sich leicht die Größe m , d. h. das Verhältnis von dem Quadrat des Faktors der ersten zu dem Faktor der zweiten Ordnung von c berechnen. Die Tabelle III zeigt das Rechnungsergebnis.

Aus der Tabelle III ist leicht ersichtlich, daß der unmittelbar ermittelte m -Wert besonders bei den natürlichen Hochpolymeren gut mit den mit Hilfe der bekannten empirischen Viskositätsgleichungen ermittelten Werten übereinstimmt. Durch diese Reihenentwicklung geht ferner hervor, daß $1/m$ der Konstante A_0 von Hess und Philippoff²³⁾ entspricht. Diese Forscher haben ebenfalls durch Reihen-Entwicklung die von ihnen vorgeschlagene 8-Potenz-Funktion und andere empirische Gleichungen mit den Modellversuchen von Eirich, Margaretha und Bunzl verglichen und folgern, daß bei den Modellversuchen eine Abweichung von mindestens einer Größenordnung auftritt, während die empirisch ermittelten Formeln einigermaßen miteinander übereinstimmen. Vergleicht man aber die unmittelbar ermittelten kleinsten Werte von m , die etwa 1 betragen und sowohl bei hochviskosen Nitrozellulosen (z. B. Nitrierte Baumwolle S 16) als auch bei sehr niederviskosen Azetylzellulosen (z. B. Zellulosedextrinazetat B I) zu finden sind, mit dem durch Modellversuche ermittelten Wert

²⁰⁾ H. L. Bredée und J. de Booy, Kolloid-Z. 79, 43 (1937).

²¹⁾ Houwink und Klassen, Kolloid-Z. 79, 138 (1937).

²²⁾ H. L. Bredée und J. de Booy, loc. cit.

²³⁾ K. Hess und W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 639 (1937).

¹⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1045 (1934); Kolloid-Z. 64, 195 (1933); Cellulosechemie 17, 130 (1936).

Tabelle III. Vergleich der experimentell gefundenen, theoretisch für Kugelsuspensionen abgeleiteten und aus den empirischen Viskositätsgleichungen ermittelten m -Werte.

Bemerkungen	m
Hydrodynamische Rechnung von Guth (provisorisch)	0,78
Hydrodynamische Rechnung von Guth und Gold (Endformel)	0,44
Modellversuche von Eirich, Margaretha und Bunzl an Kugel- und Stäbchen-suspensionen	0,78
Berechnung in der vorliegenden Abhandlung an Lösungen von natürlichen Hochpolymeren	durchschnittlich 1,80 1,03—2,64
Berechnung in der vorliegenden Abhandlung an Lösungen von synthetischen Hochpolymeren	1,07—5,06
Nach der Gleichung von Arrhenius ¹⁾	2
Nach der Gleichung von Baker ($k=7$) ²⁾	2,34
Nach der Gleichung von K. Hess und Philippoff ³⁾	2,28
Nach der Gleichung von Fikentscher und Mark	2,5
Nach der Gleichung von Kunitz ⁴⁾	1,69
Nach der Gleichung von R. Hess ⁵⁾	1

¹⁾ Arrhenius, Z. physik. Chem. **1**, 287 (1887).

²⁾ Baker, J. chem. Soc. London **103**, 1658 (1913).

³⁾ K. Hess und Philippoff, Z. physik. Chem. Abt. B. **31**, 237 (1936); Cellulosechemie **16**, 57 (1936).

⁴⁾ Kunitz, J. physik. Chem. **35**, 162 (1931).

⁵⁾ R. Hess, Kolloid-Z. **27**, 1 (1920).

von 0,78, dann muß man aus der annähernden Übereinstimmung folgern, daß mindestens solche Lösungen in bezug auf ihre Viskositätseigenschaften den Modellsuspensionen sehr nahe kommen.

Zusammenfassung.

Bei der extrem niedrigen Konzentration, bei der die Proportionalität zwischen der spezifischen Viskosität η_{sp} und der Konzentration c besteht, genügt natürlich eine einzige Konstante für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität der Lösungen von hochpolymeren Verbindungen. Obwohl zahlreiche einkonstantige empirische Gleichungen für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität vorgeschlagen und die annähernde Gültigkeit der Gleichungen gezeigt worden sind, genügt jedoch eine einzige Konstante schon bei ziemlich niedrigerer Konzentration nicht, um die Abhängigkeit genau darzustellen.

Wie wohl bekannt, läßt sich die relative Viskosität einer Lösung durch eine Reihenentwicklung nach der Konzentration darstellen. Berücksichtigt man die Terme von erster und zweiter Ordnung der Konzentration, dann lautet die Gleichung

$$\eta_{rel} = 1 + a \frac{\varphi c}{100} + b \left(\frac{\varphi c}{100} \right)^2.$$

Hierin bedeuten a und b Konstanten, die von der Form der gelösten Teilchen abhängig sind, und φ das spezifische Volumen. Es wurde gezeigt,

daß in der zweikonstantigen Viskositätsgleichung von Fikentscher-Mark-Sakurada

$$\eta_{rel} = 1 + \frac{a' \varphi' c}{100 - \varphi' c}$$

weder a' dem Form-Faktor der ersten Ordnung von c , noch φ' dem echten spezifischen Volumen entspricht. Durch weitere Berechnung wurde gefunden

$$a' = 1,5 \cdot \frac{a^2}{b} = 1,5 m.$$

m bedeutet das Verhältnis des Quadrats des Form-Faktors der ersten zu dem Form-Faktor der zweiten Ordnung von c und läßt sich leicht experimentell finden. Bei den natürlichen hochpolymeren Verbindungen liegt m zwischen 1,03 und 2,64 und bei den synthetischen zwischen 1,07 und 5,06.

Daher sind schon bei niedrigerer Konzentration mindestens zwei Konstanten, nämlich $\frac{a \varphi}{100}$ und m , nötig für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität. Die Bedeutung der Konstanten ist, wie schon oben erwähnt, theoretisch definiert und experimentell ermittelbar.

* * *

Zum Schluß dieser Arbeit möchte ich nicht unterlassen, Herrn Prof. G. Kita für zahlreiche Anregungen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Herstellung, Eigenschaften und KorngröÙbestimmung mineralischer Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung des Graphits.

Von Erich Hoffmann, Wien.

(Eingegangen am 6. Januar 1938.)

Einteilung.

- I. Methoden der KorngröÙbestimmung und allgemeine Definitionen.
- II. Die theoretischen Grundlagen der Herstellung von mineralischen Suspensionen.
- III. Der ZerkleinerungsproÙ und der Mechanismus der Suspensionsbildung.
- IV. Die Eigenschaften der Graphitsuspensionen.
- V. Die technische Herstellung von Aquadag und Oildag.

1.

Unter Suspensionen versteht man „zweiphasige“ Systeme, wobei eine „Phase“ (die dispergierte) in der andern (dem Dispersionsmittel) verteilt ist. Je nach dem Zerteilungsgrad der dispergierten Phase unterscheidet man hochdisperse und groÙdisperse Suspensionen. Die in der Technik verwendeten Graphitsuspensionen gehören zu den groÙdispersen Systemen, das sind solche, in denen die Teilchen der dispergierten Phase größer als 1μ sind. Man unterscheidet weiter zwischen monodispersen und polydispersen Systemen. Die Teilchen monodisperser Systeme haben alle untereinander dieselbe GröÙe, während in polydispersen Systemen die verschiedensten TeilchengröÙen vorhanden sind. In der Praxis hat man es nur mit polydispersen Systemen zu tun. Ein Charakteristikum der groÙdispersen Systeme ist es, daß sie sich mit der Zeit absetzen. Überläßt man ein solches System sich selbst, so verringert sich die Konzentration der dispergierten Phase in der oberen Schicht immer mehr (falls der suspendierte Körper spezifisch schwerer ist als das Suspensionsmittel), die Suspension sedimentiert. Falls sich bei der Sedimentation die TeilchengröÙe der einzelnen Fraktionen nicht ändert, so spricht man von einer aggregativ beständigen Suspension. Andernfalls hat man eine koagulierende Suspension vor sich. Aggregativ beständige Suspensionen sedimentieren so, daß die Konzentration des Suspensoids in einer Schicht von der Höhe „ $2h$ “ nach der Zeit „ $2t$ “ die gleiche ist wie die Konzentration des Suspensoids nach der Zeit „ t “ in der Schicht „ h “. Im Betriebslaboratorium wird man nun häufig vor die Aufgabe gestellt, die Kornverteilung irgend einer Suspension möglichst rasch und einfach zu bestimmen. Es ist z. B. für keramische Betriebe wichtig, die Dispersität des verwendeten Tones zu kennen, in der Papier- und Kautschukindustrie ist die Feinheit der verwendeten Füllstoffe sehr wesentlich. Die der Dispersitätsanalyse zugrunde liegenden Prinzipien sind sehr einfach, doch ist die Zahl der entwickelten Methoden und Apparate sehr groß. Es soll hier nur auf einige besonders seit dem Jahre 1930 entwickelten Methoden hingewiesen werden, die sich bei der KorngröÙbestimmung von Suspensionen wertvoll erweisen können. Bei dieser Gelegenheit sei auf die Bücher von H. V. v. Hahn¹⁾ und von

H. Gessner²⁾, welche dieses Gebiet ausführlich behandeln, hingewiesen.

Als physikalische Grundlage der Dispersitätsanalyse dient die Tatsache, daß kleine Teilchen in einer Flüssigkeit mit konstanter Geschwindigkeit fallen. Ein kugelförmiges Teilchen mit dem Radius „ r “, das sich mit der Geschwindigkeit „ v “ in einem Medium von der Viskosität η bewegt, erfährt den Widerstand

$$6\pi\eta rv \quad (1)$$

(Stokes'sches Gesetz). Andererseits wirkt auf solch ein Teilchen im Schwerfeld die Kraft

$$4/3 r^3 \pi (D_1 - D_2) g \sigma.$$

D_1 Dichte des Teilchens, D_2 Dichte der Flüssigkeit, g Schwerkraftbeschleunigung, σ Teilchendichte. Es gilt also

$$6\pi\eta rv = 4/3 r^3 \pi (D_1 - D_2) g \sigma,$$

daraus folgt

$$v = \frac{2}{9} r^2 \frac{(D_1 - D_2)}{\mu} g \sigma \quad (2)$$

$$r = \sqrt{\frac{9v\eta}{2(D_1 - D_2)g\sigma}} \quad (3), \quad v = \frac{l}{t} \quad (4)$$

„ h “ durchfallene Strecke, „ t “ Zeit. Bei der Sedimentationsanalyse wird angenommen, daß die Teilchen der zu untersuchenden Suspension kugelförmige Gestalt haben. Diese Annahme trifft in der Regel nicht zu, daher bedeutet die Aussage, daß die Suspension Teilchen von der GröÙe „ r “ enthält, bloß, daß in der Suspension Körner vorhanden sind, die sich in bezug auf die Fallgeschwindigkeit ebenso verhalten wie Kugeln vom Radius „ r “. Das zu untersuchende Material wird in geeigneter Konzentration in Wasser oder in einer anderen Flüssigkeit aufgeschwemmt (Konzentration nicht über 5 Proz.), am besten in einem Zylinder. Man bestimmt nun entweder: 1. die Abnahme der Konzentration in einer bekannten Höhe in geeigneten Zeitabständen oder zu gleicher Zeit in verschiedenen Höhen oder 2. man bestimmt die aus einer bekannten Höhe „ h “ des Schlämms ausgefallene Menge zu bestimmten Zeiten. Die Methoden sollen der Reihe nach besprochen werden. Außer der Kugelform der Teilchen wird angenommen, daß die Körner unabhängig voneinander fallen. Die Richtigkeit dieser Annahme prüft man am besten so nach, daß man Analysen bei zwei verschiedenen Konzentrationen ausführt, die bei Zutreffen obiger Annahme denselben Wert ergeben müssen. Falls die Teilchen nicht unabhängig voneinander fallen, hat man entweder die Analyse bei kleineren Konzentrationen oder bei Zusatz eines Peptisationsmittels vorzunehmen. Betrachten wir nun die Sedimentation in einem Zylinder (Fig. 1).

¹⁾ H. V. v. Hahn, Die Dispersoidanalyse (Dresden und Leipzig 1920).

²⁾ H. Gessner, Die Schlämmanalyse (Leipzig 1928).



Fig. 1

Nach der Zeit h/v werden alle Teilchen von der Größe „ r “ aus der Schicht F , die „ h “ cm unter der Oberfläche liegt, verschwunden sein, die Konzentration in F wird kleiner geworden sein. Bestimmt man „ c “ in der Höhe „ h “ als Funktion der Zeit, so kann man daraus die Verteilungskurve

$$\frac{4}{3} r^3 \pi \sigma N(r)$$

($N(r)$ Anzahl der Teilchen mit dem Radius r) auf folgende Art berechnen oder zeichnen. Nach der Zeit „ t “ ist die Konzentration

$$c_t = \int_0^{r_t} \frac{4}{3} r^3 \pi \sigma N(r) dr,$$

wobei

$$r_t = \sqrt{\frac{9 h \eta}{2 (D_1 - D_2) \sigma t}}$$

[Gleichung (3) und (4)], da ja alle Teilchen, die $> r_t$ sind, durch die Schicht bereits durchgefallen sind, also auf das spezifische Gewicht keinen Einfluß mehr haben können. Nach der Zeit „ t “ findet man dementsprechend für

$$c_t = \int_0^{r_t} \frac{4}{3} r^3 \pi \sigma N(r) dr$$

und

$$c_t - c_{t'} = \int_{r_{t'}}^{r_t} \frac{4}{3} \pi r^3 N(r) dr,$$

die Teilchenmenge, deren Radius zwischen r_t und $r_{t'}$ liegt. Will man sich die Verteilungskurve zeichnen, so hat man zu beachten, daß

$$dc/dt = - \frac{4}{3} \pi r^3 N(r) \frac{dr}{dt}$$

ist, wobei sich dr/dt durch Differentiation der Stokes'schen Gleichung zu

$$- \frac{1}{2} \left(\frac{h}{K} \right)^{1/2} t^{-3/2}$$

errechnet (K Stokes'sche Konstante), woraus sich dann V zu

$$\frac{dc}{dt} \cdot \left(\frac{K}{h} \right)^{1/2} t^{3/2}$$

ergibt. Für „ t “ ist jener Wert einzusetzen, für den man dc/dt bestimmt. Die Konzentration in der Tiefe „ h “ kann man so bestimmen, daß man mittels einer Pipette an dieser Stelle eine Probe entnimmt. Die Anzahl der Apparate, die zur Ausführung der Pipettenanalyse ersonnen wurde, ist sehr groß, siehe darüber Fußnote 1 und 2. Hingewiesen sei auf die

automatische Pipette von E. Hoffmann³⁾. Mit dieser Pipette kann nach einer beliebig einstellbaren Zeit die Probe in der gewünschten Höhe entnommen werden. Die Pipette ist sowohl für Suspensionen brauchbar, die eine elektrische Leitfähigkeit besitzen, als auch für solche, die keine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit haben. Die automatische Pipette wird dann von Vorteil sein, wenn die Probeentnahme außerhalb der Arbeitszeit fallen würde. In der letzten Zeit wurden auch Versuche unternommen, um die Konzentration aus der Lichtabsorption in der vorgegebenen Tiefe zu bestimmen.

Soweit dem Verfasser bekannt ist, hat E. G. Richardson⁴⁾ als erster auf die Möglichkeit hingewiesen, darauf eine Bestimmung der Teilchengröße zu gründen. Richardson nimmt an, daß bei Teilchen, deren Durchmesser zwischen 1 und 12 μ liegt, die Beziehung

$$\ln I = k \sum N(r) r$$

gilt. I nach der Zeit „ t “ in der Tiefe „ h “ absorbiertes Licht. Er bildet nun den Wert

$$d \ln I / dt$$

und findet ihn proportional

$$k N \bar{r} / r.$$

(In den Proportionalitätsfaktor geht dr/dt ein, Anmerkung des Referenten.) Daraus kann man die $N(r)$ -Kurve konstruieren. [Will man eine $c(r)$ -Kurve zeichnen, was in der Regel von größerem Interesse ist, so muß man jeden Wert für $N(r)$ mit

$$\frac{4}{3} \pi r^3$$

multiplizieren.] Für Teilchen, deren Durchmesser $> 12 \mu$ ist, findet Verfasser eine Lichtabsorption, die proportional $\sum N(r) r^2$ ist. Die Auswertung ist ähnlich wie im vorigen Fall. Die Messung der Lichtabsorption wird automatisch vorgenommen und die verwendete Apparatur beschrieben.

Unabhängig von Richardson hat E. Hoffmann⁵⁾ das gleiche Prinzip zur Bestimmung von Verteilungskurven von Teilchen in der Größe von 2–20 μ vorgeschlagen. Motori Matsui und Mitarbeiter⁶⁾ haben nachgewiesen, daß die Lichtabsorption in diesem Gebiet nach der Formel

$$I = I_0 e^{-Kc/r^2} \quad (5)$$

vor sich geht. I durchgehende Lichtmenge, I_0 durchgehende Lichtmenge, wenn keine Suspension vorhanden ist, K Konstante, die von den Reflexions- und Absorptionseigenschaften der Suspension und außerdem von der Wellenlänge des Lichtes, mit dem gemessen wird, abhängig ist. E. Hoffmann⁷⁾ konnte diese exponentielle Abhängigkeit für polydisperse Systeme von Kaolin und Graphit, in denen Teilchen zwischen 2 und 15 μ bzw. um 10 μ herum enthalten

³⁾ E. Hoffmann, Kolloid-Z. 77, 45 (1936).

⁴⁾ E. G. Richardson, J. sci. Instruments 13, 230; J. agric. Sci. 24, 457 (1934).

⁵⁾ E. Hoffmann, Kolloid-Z. 79, 154 (1937).

⁶⁾ M. Matsui, J. Soc. chem. Ind. Japan 35, 569B (1932); 36, 691B (1933).

⁷⁾ E. Hoffmann, Kolloid-Z. 77, 286 (1936).

wären, nachweisen. Dabei galt Gleichung (5) im Konzentrationsintervall von 0,005—0,02 Proz. bzw. $\frac{1}{2}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ Proz. Zur Berechnung der Konzentration hat der Verfasser einen etwas anderen Weg eingeschlagen als Richardson. Für eine inhomogene Suspension, die gleichmäßig im ganzen Volumen verteilt ist, gilt

$$I = I_0 e^{-K \left(\frac{c_1}{r_1} + \frac{c_2}{r_2} + \frac{c_3}{r_3} + \dots \right)} \quad (6)$$

Nach der Zeit „ t “ nach welcher alle Teilchen mit dem Radius r_i oder einem größeren aus der zu messenden Schicht ausgefallen sind, ist die durchgegangene Lichtmenge

$$I_t = I_0 e^{-K \left(\frac{c_1}{r_1} + \frac{c_2}{r_2} + \dots \right)} \quad (7)$$

Dividiert man Gleichung (7) durch (6), so erhält man

$$I_t/I_0 = e^{K \frac{c_3}{r_3}} \frac{e^{-K \frac{c_3}{r_3}}}{\sqrt{\frac{K}{h}}}$$

woraus man, da I_t , I_0 und t aus den Messungen bekannt sind, c_3 berechnen kann.

Gründer und Sauer⁸⁾ haben einen Sedimentographen konstruiert, der gleichfalls auf der Lichtabsorption in einer bestimmten Tiefe beruht, sie bestimmten damit Körnungskurven von Roggen- und Weizenmehlen.

Der große Vorteil der Methoden, die mit Lichtabsorption arbeiten, besteht darin, daß man mit ihnen ganz geringe Suspensionsmengen analysieren kann, was mit keiner der andern bekannten Methoden möglich ist. Eine wesentliche Zeitersparnis bieten sie nicht. Auch sind sie nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig, nämlich nur in einem ganz bestimmten Korngrößenintervall. Auch möchte ich darauf aufmerksam machen, daß man Suspensionen, die aus verschiedenen Teilchenarten, wie z. B. die Böden, bestehen, nach dieser Methode kaum auf ihre Kornzusammensetzung prüfen kann, da die einzelnen Teilchensorten ein untereinander verschiedenes Reflexions- und Brechungsvermögen besitzen und sich daher die Konstante „ K “ im Laufe der Sedimentation ändert.

Man kann jedoch, wie E. Hoffmann ausführte, aus Lichtabsorptionsmessungen einen mittleren Dispersitätsgrad „ r “, der wohl für die meisten praktischen Zwecke genügt, bestimmen. Auf diese Art kann man die Arbeit von Kugel und Kolloidmühlen kontrollieren und sich auf einfache Weise einen Begriff über die Dispersität unbekannter Suspensionen machen. Unter dem mittleren Dispersitätsgrad wird folgende Größe verstanden. Angenommen, man hätte eine Suspension, die aus einem Gemisch von x homogenen Anteilen mit den Radien $r_1, r_2, \dots, r_x$ und den entsprechenden Konzentrationen $c_1, c_2, \dots, c_x$ besteht. $n_1, n_2, \dots, n_x$ sind die Anzahl der Teilchen mit den Radien $r_1, r_2, \dots, r_x$. Die Oberflächen, die von den Teilchen mit den Radien $r_1, r_2, \dots, r_x$ eingenommen werden, sind

$$4 r_1^2 \pi n_1, 4 r_2^2 \pi n_2 \text{ usw.}$$

Der mittlere Dispersitätsgrad sei dann durch die Gleichung

$$4 r^2 \pi n d = 4 r_1^2 \pi n_1 d + 4 r_2^2 \pi n_2 d + \dots$$

⁸⁾ Gründer und Sauer, Kolloid-Z. 79, 257 (1937).

wobei

$$n = \frac{3}{4} \frac{c_1 + c_2 + \dots}{r^3 \pi \sigma}$$

r ergibt sich schließlich zu

$$r = \frac{c_1 + c_2 + \dots}{c_1 r_2 + c_2 r_1 + \dots} r_1 r_2$$

In Worten: Der mittlere Dispersitätsgrad ist jener Zerteilungsgrad, den eine homogene Suspension haben müÙte, um in der gleichen Konzentration eine ebenso große Konzentration zu bilden wie die inhomogene Suspension. Nun gilt für die durchgegangene Lichtmenge

$$I = I_0 e^{-K \left(\frac{c_1}{r_1} + \frac{c_2}{r_2} + \dots \right)}$$

Errechnet man den mittleren Dispersitätsgrad aus der Definitionsgleichung

$$I_0 e^{-K \left(\frac{c_1}{r_1} + \frac{c_2}{r_2} + \dots \right)} = I_0 e^{-K \frac{c_1 + c_2 + \dots}{r}}$$

so kommt man für „ r “ zu obiger Formel. Die Bestimmung des mittleren Dispersitätsgrades geschieht nun folgendermaßen. Man wählt eine Suspension, deren Dispersitätsgrad man auf irgend eine Art ermittelt hat, als Vergleichssuspension. (Für viele Zwecke ist es gar nicht notwendig, den Dispersitätsgrad der Vergleichssuspension zu kennen, man bestimmt dann einfach relative mittlere Dispersitätsgrade.) Mit dieser Suspension bestimmt man die Konstante „ K “. Will man nun den Dispersitätsgrad relativ zur Vergleichssuspension feststellen, so hat man bloß die Lichtabsorption zu ermitteln, welche die zu untersuchende Suspension bei einer bestimmten Konzentration hervorruft. Aus der Gleichung

$$I = I_0 e^{-K \frac{c}{r}}$$

kann man dann „ r “ berechnen. Die Konzentration bestimmt man am einfachsten so, daß man mittels eines Aräometers die Konzentration in einer entsprechend konzentrierten Suspension ermittelt und dann verdünnt. Die Ermittlung des mittleren Dispersitätsgrades muß nicht länger als 5 Minuten dauern. Eine, soweit dem Verfasser bekannt ist, noch nicht vorgeschlagene Methode, die Konzentration in verschiedenen Höhen zu messen, besteht darin, den Auftrieb einer kleinen Kugel in der entsprechenden Höhe mittels der Mohr'schen Waage zu bestimmen (Fig. 2). Der Vorgang der Bestimmung der KorngröÙe wäre dann einfach so, daß man nach einer bestimmten Zeit

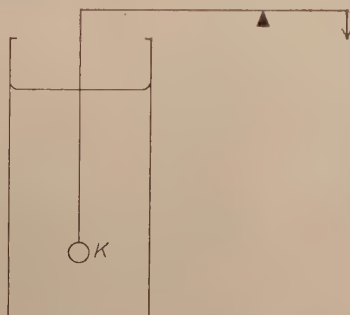


Fig. 2

die Kugel „K“ vorsichtig eintaucht und ihren Auftrieb mißt. Aus letzterer Größe errechnet man das spezifische Gewicht der Suspension in der Tiefe des Mittelpunkts der Kugel. Hieraus berechnet man die in 1 ccm enthaltene Menge G des festen Körpers zu

$$G = \frac{\sigma - \sigma_{fl.}}{1 - 1/D}$$

Es bedeutet: σ das spezifische Gewicht der Suspension in der Schicht von der Tiefe h , $\sigma_{fl.}$ spezifisches Gewicht des Suspensionsmittels und D die Dichte des suspendierten Körpers.

Ungeeignet, die Dichte in einer bestimmten Höhe zu messen, sind Aräometer, da sie ja nur das mittlere spezifische Gewicht der Flüssigkeit in dem Raum, in dem das Aräometer eintaucht, messen. A. Casagrande⁹⁾ hat sich neustens sehr für die Aräometermethoden eingesetzt. Er arbeitet mit Aräometer von nebenstehender Form (Fig. 3). Von dem durch das Aräometer angezeigten spezifischen Gewicht nimmt er an, daß es dem wahren Gewicht der Suspension in der Höhe H_m entspricht. Diese Annahme ist für Suspensionen, die eine gleichmäßige Kornverteilung besitzen, recht angenähert richtig, doch trifft dies für die meisten Suspensionen nicht zu, weswegen man zu Korrekturen recht komplizierter Art greifen muß.

Das Aräometer muß nach jeder Ablesung aus der Suspension herausgenommen werden. Die Anwendung dieser Methoden empfiehlt sich nicht, da man genügend rechnerisch und apparativ einfache Methoden hat (z. B. Mohrsche Waage), die es auf einwandfreie Weise erlauben, eine Kornverteilungskurve zu bestimmen.

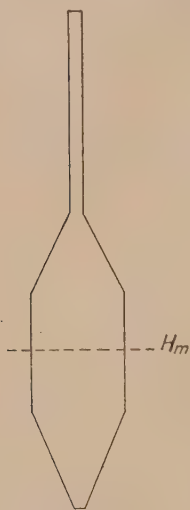


Fig. 3

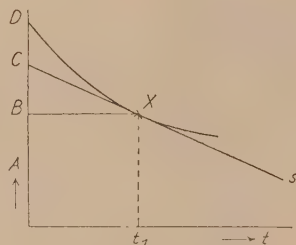


Fig. 4

Es sollen nun die Methoden 2 besprochen werden. Die klassischen Apparate auf diesem Gebiete sind die Odén'sche Waage und das Wiegner'sche Fallrohr. Wegen einer genaueren Beschreibung sei wieder auf Fußnote 1 und 2 verwiesen. Hier sei nur der Vollständigkeit halber das Prinzip kurz referiert. Die Odén'sche Waage: In dem Schlammzylinder „A“ ist in der Tiefe „h“ unter dem Flüssigkeitsspiegel eine Waagschale aufgehängt, auf welcher sich die sedimentierenden Teilchen absetzen und deren Gewicht gewogen wird. Odén führt diese Wägung automatisch durch. Wie man aus diesen Angaben

die Verteilungskurve berechnen kann, hat Odén auf einem nicht ganz einfachen Weg gezeigt. Es soll hier eine andere Ableitung¹⁰⁾ gegeben werden (Fig. 4).

Auf der Ordinatenachse tragen wir die noch im Zylinder von der Höhe „h“ mit dem Querschnitt der Waagschale enthaltene Menge des Suspensoids auf. Diese Größe ergibt sich einfach aus der Differenz der anfänglich vorhandenen Menge weniger der ausgefallenen Menge. Auf der Abszissenachse wird die Zeit „t“ aufgetragen. Zieht man im Punkte „X“ die Tangente „s“ und eine Parallele zur Ordinatenachse, so wird behauptet, daß die Strecke $\overline{DC}$ proportional dem Anteil der Suspension sei, deren Radius

$$r > \sqrt{\frac{9 h \eta}{2 (D_1 - D_2) \sigma g t_1}}$$

ist. $\overline{DB}$ ist die Abnahme der Menge des suspendierten Körpers im Zylinder zur Zeit „t“. Nun ist $\overline{CB}$ gleich

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{t_1} t_1, \text{ wobei } \left(\frac{dA}{dt}\right)_{t_1}$$

die Abnahme der Menge des suspendierten Körpers in der Zeiteinheit, im Zylinder „h“ zur Zeit „t“ bedeutet. Auf die Abnahme der Menge des Suspensoids können nur solche Teilchen wirken, welche die Länge „h“ noch nicht durchfallen haben, also alle Teilchen für die

$$r < \sqrt{\frac{9 h \eta}{2 (D_1 - D_2) \sigma g t_1}}$$

gilt. Wären in der Suspension nur solche Korngrößen vorhanden gewesen, so hätte die Abnahme der Menge des suspendierten Körpers in der Zeit

$$t_1 \left(\frac{dA}{dt}\right)_{t_1} t_1 = \overline{CB}$$

betrugen. Da aber die Abnahme der Menge des Suspensoids $\overline{DB}$ beträgt, so kann das nur darauf zurückzuführen sein, daß in der Suspension Körner vorhanden waren, für die

$$r < \sqrt{\frac{9 h \eta}{2 (D_1 - D_2) \sigma g t_1}}$$

gilt. Die Menge dieser Körner ist proportional $\overline{DB} - \overline{CB} = \overline{CD}$. Eine andere Methode, um die aus der Höhe „h“ ausgefallene Menge zu berechnen, ist die Wiegner'sche. Das Prinzip besteht im folgenden (Fig. 5). In das Rohr „a“ des kommunizierenden Gefäßes „a, b“ wird die Suspension eingefüllt, in „b“ reines Suspensionsmittel. Da das spezifische Gewicht der Suspension in „a“ größer ist als das der Flüssigkeit in „b“, so wird der Flüssigkeitsspiegel in „b“ höher stehen als in „a“. In dem Maße, als der suspendierte Körper in dem Teil „A“ sedimentiert, nimmt der Höhenunterschied der beiden Flüssigkeitsspiegel in „a“ und „b“ ab. H. Gessner hat eine Apparatur konstruiert, die es gestattet, den Höhenunterschied kontinuierlich zu photographieren. Die Auswertung der Resultate geschieht wie oben angegeben. Auf der Ordinatenachse wird der Höhenunterschied, auf der Abszissenachse die von Beginn des Versuches an verflossene Zeit aufgetragen. Die Wiegner'sche Apparatur arbeitet weniger genau als die Odén'sche Fallwaage. Wenn sich das spezifische Gewicht in „a“ um 1 Proz. ändert, so beträgt die Änderung des Höhenunterschieds bei einer Länge der Röhre „a“ von 100 cm, 1 cm. Bei der Odén'schen

⁹⁾ A. Casagrande, Die Aräometer-Methode zur Bestimmung der Kornverteilung von Böden (Berlin 1934).

¹⁰⁾ E. Hoffmann, Kolloid-Z. 79, 314 (1937).

Fallaage würde die Gewichtszunahme der Waagschale, wenn man ihren Querschnitt zu 1 qcm und die Tiefe, in der sie hängt, zu 100 cm annimmt, ca. 1000 mg betragen. Man sieht deutlich die Überlegenheit der Empfindlichkeit der Odén'schen Waage.

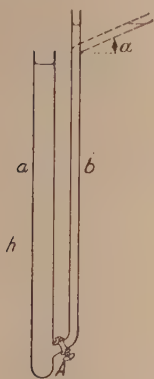


Fig. 5

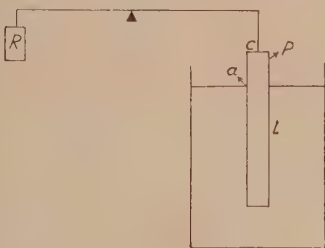


Fig. 6

Um die aus der Höhe „ h “ des Schlämmzylinders verschwundene Menge zu bestimmen, hat E. Hoffmann^{10a)} die Verwendung der Mohr'schen Waage vorgeschlagen (Fig. 6). Der Probekörper P taucht nicht vollständig in die Suspension ein, sondern nur bis zur Marke a . Außerdem muß der Körper vollständig gleichmäßig sein, d. h. gleich lange Teile des Probekörpers sollen ein gleiches Volumen haben. Daß „ P “ nicht vollständig eintaucht, hat folgende Gründe. Erstens wird dadurch die Rechnung vereinfacht und zweitens könnte man es nicht verhindern, daß sich etwas von dem sedimentierenden Körper an der Fläche c ansetzt, was die Angabe der Waage fälschen würde. Die Auswertung der Messungen geschieht wie bei den beiden anderen weiter oben besprochenen Methoden. Auf der Abszissenachse wird der Auftrieb, auf der Ordinatenachse die Zeit aufgetragen. Die Empfindlichkeit der Methode ist ziemlich groß. Bei einer Änderung des mittleren spezifischen Gewichts um 1 Proz. beträgt bei einer Länge von 15 cm und einem Querschnitt von 2 qcm des eingetauchten Teiles des Senkkörpers P die Änderung des Auftriebs ca. 300 mg, wenn man der Rechnung ein anfängliches mittleres spezifisches Gewicht von 1 zugrunde legt. Im übrigen kann die Empfindlichkeit durch Vergrößerung der Dimensionen von P wesentlich erhöht werden. Die apparativen Hilfsmittel, Mohr'sche Waage usw. sind wohl in jedem Laboratorium vorhanden.

Wenn die durch die Schwerkraft hervorgerufene Sedimentation zu langsam ist, ist es vorteilhaft, mit einer Zentrifuge zu arbeiten. Für technische Zwecke kommt die Bestimmung der Kornverteilungskurve mit der Zentrifuge vor allem dann in Frage, wenn man die Dispersität von Suspensionen in Flüssigkeiten von hoher Viskosität bestimmen will.

The Svedberg und Rinde¹¹⁾ leiteten für die Berechnung der Verteilungskurve folgende Gleichung ab.

$$\frac{dc}{dr} = \frac{dc_t}{dx} \left\{ \frac{2(x+a)^3 \sqrt{\ln \frac{x+a}{a}}}{a^2 \sqrt{\frac{a}{2} \frac{\eta}{(D_1-D_2) w^2 t}}} \right\}$$

^{10a)} E. Hoffmann, Kolloid-Z. 79, 314 (1937).

¹¹⁾ Svedberg und Rinde, J. Amer. chem. Soc. 46, 2677 (1934).

c Konzentration der Teilchen, r Teilchenradius, c_t die Konzentration nach „ t “ Sekunden Zentrifugierens, „ x “ Abstand von der Drehachse, „ a “ Abstand des Meniskus von der Drehachse, „ w “ Winkelgeschwindigkeit, η Viskosität, D_1 Dichte des Suspensions, D_2 Dichte des Dispersionsmittels. Will man also eine Verteilungskurve aufnehmen, so hat man, nachdem man die Zeit „ t “ zentrifugiert hat, die Konzentration in verschiedenen Schichthöhen zu bestimmen, mit dem jeweils entsprechenden Wert des Klammerausdrucks zu multiplizieren und aus der so erhaltenen Kurve die Verteilungskurve am besten graphisch zu ermitteln. Es soll hier noch ein anderer Weg beschrieben werden, nach dem man sich ein Bild von der Zusammensetzung der Suspension machen kann. Nach dieser Methode bestimmt man nicht die Konzentrationverteilung nach einer bestimmten Zeit „ t “ des Zentrifugierens, sondern man hat die durch das Zentrifugieren ausgeschleuderte Menge zu ermitteln [M. Schlesinger¹²⁾ und E. Hoffmann¹³⁾]. Um das ausführen zu können, muß sich das Suspensoid stichfest absetzen. Die Epruvette E (Fig. 7) Querschnitt q , Länge b , bewege sich mit konstanter Geschwindigkeit ω um die Achse c . Nach „ t “ Sekunden wurde das Zentrifugieren unterbrochen. Berechnen wir, welche Menge von Teilchen mit dem Radius r_1, r_2, r_n sich während dieser Zeit am Boden der Epruvette abgesetzt haben. Diese Menge kann man leicht ermitteln, wenn man berechnet, in welcher Entfernung vom Boden der Epruvette diejenigen Teilchen mit den Radien r_1, r_2, r_n , die sich in der letzten Sekunde abgesetzt haben, gewesen sind. Wenn wir diese Entfernung x_1, x_2, x_n kennen, dann berechnet man z. B. die Menge der abgesetzten Teilchen von der Größe r_1 offenbar zu $q c_1 x_1$ (c_1 Konzentration der Teilchen mit der Größe r_1). Die Größe x_1 findet man wie folgt: The Svedberg und Rinde leiten für den Ort „ a “ (Entfernung von der Drehachse), in der sich ein Teilchen „ r “, welches zu Beginn „ d “ cm von der Drehachse entfernt war, die Gleichung

$$a = d e^{k_1 t}$$

ab. Hierbei bedeutet

$$k_1 = \frac{2}{9} \frac{(D_1-D_2) g_1 r^2 w^2}{\eta},$$

wo die Zeichen die bereits bekannte Bedeutung haben. Nun gilt in unserem Fall $a = b$, $d = b - x_1$, obige Gleichung geht also über in

$$b = (b - x_1) e^{k_1 t} \text{ und } x_1 = b(1 - e^{-k_1 t}),$$

die ausgeschleuderte Menge M_1 ergibt sich zu

$$M_1 = q c_1 b(1 - e^{-k_1 t})$$

und für die Menge M_2 mit dem Radius r_2 ergibt sich ganz analog

$$M_2 = q c_2 b(1 - e^{-k_2 t})$$

die ausgeschleuderte Menge $\sum_1^n M_1$ nach der Zeit t_1

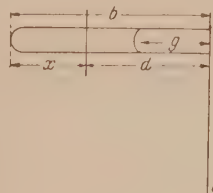


Fig. 7

¹²⁾ M. Schlesinger, Kolloid-Z. 67, 135 (1934).

¹³⁾ E. Hoffmann, Chemiker-Ztg. 1937, Nr. 21.

ergibt sich zu

$$\sum_1^n M_1 = b q [(1 - e^{-k_1 t_1}) c_1 + (1 - e^{-k_2 t_1}) c_2 + \dots]$$

Die ausgeschleuderte Menge $\sum_1^n M_2$ nach der Zeit t_2

$$\sum_1^n M_2 = b q [(1 - e^{-k_1 t_2}) c_2 + (1 - e^{-k_2 t_2}) c_3 + \dots]$$

Beobachtet man nach Zeiten t_1, t_2 , die so gewählt

sind, daß die Gleichungen

$$b(1 - e^{-k_1 t_1}) = b - g, \quad b(1 - e^{-k_1 t_2}) = b - g$$

usw. gelten, „g“ Abstand des Flüssigkeitsspiegels von der Drehachse, d. h. also nach Zeiten, in denen alle Teilchen mit dem Radius $r_1, r_2 \dots r_n$ ausgeschleudert sind, das ist also nach

$$t_1 = \frac{1}{k_1} \ln \frac{b}{g}, \quad t_2 = \frac{1}{k_2} \ln \frac{b}{g}$$

usw., so gehen obige Gleichungen über in

$$\sum_1^n M_1 = b q \left[\left(1 - e^{-\ln \frac{b}{g}}\right) c_1 + \left(1 - e^{-k_2 t_1}\right) c_2 + \left(1 - e^{-k_3 t_1}\right) c_3 + \dots \right] \quad [Ia]$$

$$\sum_1^n M_2 = b q \left[\left(1 - e^{-\ln \frac{b}{g}}\right) c_1 + \left(1 - e^{-\ln \frac{b}{g}}\right) c_2 + \left(1 - e^{-k_3 t_2}\right) c_3 + \dots \right] \quad [IIa]$$

$$\sum_1^n M_3 = b q \left[\left(1 - e^{-\ln \frac{b}{g}}\right) c_1 + \left(1 - e^{-\ln \frac{b}{g}}\right) c_2 + \left(1 - e^{-\ln \frac{b}{g}}\right) c_3 + \dots \right] \quad [IIIa]$$

Aus diesen Gleichungen kann man c_1, c_2, c_3 usw. ganz einfach ausrechnen. Man subtrahiert Ib von Ic und erhält

$$\sum_1^n M_3 - \sum_1^n M_2 = c_3 \left[\left(1 - e^{-\ln \frac{b}{g}}\right) - \left(1 - e^{-k_3 t_2}\right) \right]$$

woraus man c_3 berechnen kann. Diesen Wert setzt man in Ib ein, subtrahiert davon Ia und errechnet c_2 usw. Man erhält so zu den Radien $r_1, r_2 \dots r_n$ usw. die Konzentrationen $c_1, c_2 \dots c_n$ usw. Hat man z. B. eine Suspension zu untersuchen, deren Teilchen zwischen 1μ und $0,1 \mu$ liegen, so nimmt man für $r_1 = 1, r_2 = 0,9, \dots r_n = 0,1$ und rechnet nach der dargelegten Methode $c_1, c_2, \dots c_{10}$ aus. Man erhält so eine recht gute Annäherung an die wirkliche Verteilung. Man beachte den Unterschied in der Darstellung der Zusammensetzung der Suspension. Nach der Methode von The Svedberg und Rinde erhält man die Suspension aufgeteilt in Fraktionen, die in den Intervallen $r_1 - r_2, r_2 - r_3$ usw. liegen. Nach der vorgeschlagenen Berechnungsweise erhält man eine hypothetische Suspension mit den Teilchengrößen $r_1, r_2, \dots r_{10}$ und den entsprechenden Konzentrationen $c_1, c_2, \dots c_{10}$, die sich beim Zentrifugieren ebenso verhalten würde, wie die untersuchte Suspension.

II.

Die Beständigkeit von Suspensionen, im Sinne der im Teil I gegebenen Definition, ist auf eine Solvatationsschicht zurückzuführen [Peskow¹⁴], die sich um das Teilchen bildet und ihm eine Art induzierte Löslichkeit erteilt. Die induzierte Löslichkeit kann durch Adsorption von Elektrolyten, durch polare Molekülgruppen, die im Teilchen enthalten sind und schließlich durch Adsorption lyophiler Kolloide erzeugt werden.

1. Adsorption von Elektrolyten.

In der Regel werden die entgegengesetzt geladenen Ionen eines Elektrolyten ungleich stark adsorbiert. Die suspendierten Teilchen erhalten auf diese Weise eine elektrische Ladung. Das weniger stark adsorbierte Ion ordnet sich um das geladene Teilchen. Diese Ionen orientieren um sich die Dipole

des Wassers und erteilen so den suspendierten Teilchen eine induzierte Löslichkeit.

Die näheren Bedingungen, unter welchen die Aufladung erfolgt, untersuchten Wo. Ostwald, W. Steinbach und R. Köhler¹⁵. Sie untersuchten die Peptisation von carbo medicinalis mit Pikrinsäure, Anilin und Pyridin. Sie nahmen zu ihren Versuchen 100 ccm 0,01 n Pikrinsäure und 0,1, 0,5, 1,2 und 4 g Kohle. Mit steigender Menge des Bodenkörpers nimmt die suspendierte Menge zu, erreicht bei 1 g das Maximum, um dann wieder abzufallen. Die Abhängigkeit der suspendierten Menge von der Menge des angewandten Bodenkörpers ist eine ganz allgemeine Erscheinung. A. v. Buzágh¹⁶) peptisierte BaCO_3 -Gele, hergestellt durch Zersetzung der Methylkohlenensäureverbindung, mit Wasser. 2 g des Gels wurden mit verschiedenen Mengen des Peptisationsmittels Wasser versetzt. A. v. Buzágh findet folgende Werte (Tabelle I).

Tabelle I.

Zur Peptisation angew. Wassermenge in ccm	BaCO_3 -Gehalt der Lösung in Proz.	$m = \frac{\text{BaCO}_3}{\text{H}_2\text{O}}$
4	1,51	0,5
5	2,01	0,4
6	2,49	0,33
7	2,88	0,285
8	3,47	0,250
9	3,70	0,222
10	3,75	0,200
12	3,32	0,167
15	2,20	0,133
17	1,20	0,117

Die Erscheinung ist nach Wo. Ostwald¹⁷) folgendermaßen zu erklären. Der Einfluß der Adsorbensmenge m auf die adsorbierte Menge x , bei konstantem Lösungsvolumen v und konstanter Anfangsmenge a des zu adsorbierenden Stoffes wird in typischen Fällen durch die von K. Krocker aufgestellte

¹⁵) Wo. Ostwald, W. Steinbach und R. Köhler, Kolloid-Z. 43, 2 (1927).

¹⁶) A. v. Buzágh, Kolloid-Z. 41, 169 (1927).

¹⁷) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 43, 249 (1927).

¹⁴) Peskow, Physikalisch-chemische Grundlagen der Kolloidchemie, russisch, G. N. T. I. (1932).

Gleichung

$$dx/dm = k(a - x)$$

dargestellt. Daraus folgt

$$m = k \ln \frac{a}{a - x}$$

Für die Variation der spezifischen Adsorption

$$\frac{x}{m} = x_1,$$

ergibt sich

$$x_1 = \frac{a}{m} \left(1 - e^{-k/m} \right).$$

x_1 wird bei Vergrößerung von m immer kleiner. Die Brücke zwischen der Maximumkurve der Peptisation und der Kroecker'schen Gleichung ergibt sich aus der Tatsache, daß für die Peptisation eines Gels in allen bisher bekannten Fällen eine bestimmte mittlere Konzentration des Peptisators erforderlich ist. Betrachtet man die Änderung von x/m bei steigender Menge des Bodenkörpers, so ergibt sich folgendes. Im Anfangsgebiet bei sehr großen Werten von x/m und entsprechend kleinen Bodenkörpermengen ist die pro Einheit adsorbierte Peptisatormenge zu groß. Steigert man die Menge des Bodenkörpers, so nimmt die pro Einheit adsorbierte Peptisatormenge ab und erreicht so einen für die Suspensierung günstigen Wert. Bei noch weiterer Zunahme der Menge des Bodenkörpers wird die pro Einheit adsorbierte Peptisatormenge so klein, daß sie zur Stabilisierung der Suspension nicht mehr ausreicht. Den Zusammenhang zwischen Ladungsgröße, Peptisation und Stabilität grobdisperser Systeme untersuchte A. v. Buzágh¹⁸⁾. Er ermittelte die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Tierkohleteilchen in Pikrinsäurelösung und von Kaolin und Bentonitsuspensionen in NaOH-Lösungen. Die Messungen wurden bei variierender Konzentration der genannten Elektrolyten als Peptisatoren und bei variierender Bodenkörpermenge durchgeführt. In allen drei untersuchten Fällen nimmt die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit bei konstanter Bodenkörpermenge mit wachsender Elektrolytkonzentration zu, erreicht ein Maximum und sinkt dann wieder. Ebenso nimmt bei konstanter Peptisatorkonzentration die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit mit steigender Bodenkörpermenge zu, erreicht ein Maximum und sinkt dann wieder.

Der adsorbierte Elektrolyt befindet sich im Gleichgewicht mit dem Elektrolyten in der Lösung. Vergrößert man die Konzentration des gelösten Elektrolyten, so beginnt sich der Unterschied in der Adsorption der beiden Ionen auszugleichen, außerdem geht die Dissoziation des Elektrolyten in der Diffusionsschicht zurück, beides hat eine Erniedrigung der Ladung des Teilchens und damit eine Verringerung seiner Beständigkeit zur Folge. Die Verringerung der Stabilität wird besonders stark, wenn man der peptisierten Suspension einen Elektrolyten zufügt, dessen eines, den suspendierten Teilchen entgegengesetzt geladenes Ion, mehrwertig ist. Setzt man z. B. einer Graphitsuspension, deren Teilchen negativ geladen sind, ThCl_4 oder PbCl_2 zu, so erfolgt eine starke Koagulation. Von einem mehrwertigen Ion genügen schon viel geringere Konzentrationen, um Koagulation hervorzurufen, als von einem einwertigen Ion. Freundlich fand das Verhältnis von Al:Ba:K

1:7,4:531, gemessen an einem As_2S_3 -Sol. Diese Werte sind verständlich, wenn man die Form der Adsorptionsisotherme betrachtet und wenn man annimmt, daß die zur Hervorrufung der Koagulation nötigen Mengen elektrisch gleichwertig sind, eine freilich in neuerer Zeit stark angezweifelte Annahme. Die Adsorption geht oft nach der Formel

$$x = a c^{1/n}$$

vor sich (x_1 adsorbierte Menge, a Konstante, c Konzentration des adsorbierten Körpers in der Lösung), wobei n eine Zahl größer als 1 ist. Man sieht, daß da, um eine bestimmte Wirkung hervorzurufen, nur $1/3$ so viel Al-Ionen adsorbiert werden müssen als K-Ionen, die Konzentration bei der die nötige Adsorption eintritt, je nach der Größe von „ n “, eine bedeutend kleinere sein kann. In manchen Fällen kann es sogar durch die Adsorption der entgegengesetzt geladenen Teilchen zu einer Umladung der Suspension kommen. Hat nun das suspendierte Teilchen seine Ladung verloren, so können, falls zwei Teilchen zusammenstoßen, die Adhäsionskräfte frei wirken, die Teilchen werden zusammentreten und es kommt zur Koagulation. Bei Suspensionen, bei welchen die Teilchen klein genug sind, unter $0,1 \mu$, verursacht die Brown'sche Bewegung ein Zusammentreffen der Teilchen (perikinetische Koagulation). Bei groben Suspensionen $> 0,1 \mu$ wird der Zusammenstoß durch die verschiedene Fallgeschwindigkeit der verschiedenen großen Teilchen hervorgerufen (orthokinetische Koagulation). Die rascher fallenden Teilchen reißen letztere mit und es kommt zu einer beschleunigten Sedimentation. Das Kriterium für die Beständigkeit der Suspension ist nicht mehr erfüllt. Die Wirkung eines Koagulationsmittels auf eine grobe Suspension hängt auch von der Teilchengröße letzterer ab. Verfasser konnte beobachten, daß die Sedimentation grober Graphitsuspensionen, die mit Sulfatablauge stabilisiert waren, durch Zusatz von CaCl_2 , das sonst stark koagulierend wirkt, nicht geändert wird. Diese Tatsache kann folgendermaßen erklärt werden. Die Fallgeschwindigkeit eines Teilchens mit dem Radius r ist nach den Ausführungen in Teil I proportional r^2 , also $v = hr^2$, die Fallgeschwindigkeit eines Teilchens $r + \Delta r$ ist

$$v_1 = h(r^2 + 2r\Delta r + \Delta r^2).$$

Die Zunahme der Fallgeschwindigkeit bei Vergrößerung des Radius um Δr ist bei Vernachlässigung von Δr^2 , $2r\Delta r$, wächst also mit der Teilchengröße. Überholt das Teilchen $r + \Delta r$ das Teilchen r , so muß, damit die Teilchen aneinander haften bleiben, ihre relative Geschwindigkeit vernichtet werden. Dazu ist aber eine um so größere Kraft notwendig je größer diese letztere ist. Die Nichtbeeinflussbarkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit obiger Suspensionen bedeutet dann, daß trotz des Fortfalls der Ladung die Adhäsion nicht ausreicht, um den Unterschied in der Fallgeschwindigkeit zu vernichten.

Elektrolyte, die stark stabilisierend wirken, sind z. B. $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$, FeCl_3 , AlCl_3 , CrCl_3 , limon- und weinsaures Natrium und andre.

Zu den Stoffen, deren Stabilität vom Vorhandensein von in ihrer Struktur eingehenden Molekülgruppen, die den Teilchen eine induzierte Löslichkeit erteilen können, abhängt, gehören die lyophilen Kolloide und unter den mineralischen Suspensionen Kaolin und Bentonit. Sie stellen Verbindungen sauren oder basischen Charakters dar, die in der Lage sind, Ionen abzuspalten. Die abdissoziierten Teilchen

¹⁸⁾ A. v. Buzágh, Kolloid-Z. 48, 33 (1929).

bilden um das Teilchen eine Diffusionsschicht. Je stärker die Dissoziation der stabilisierenden Gruppen und je größer die Solvation der Ionen, die sich in der Diffusionsschicht befinden, um so kleiner ist die Haftfähigkeit der Teilchen aneinander. Für die Stabilität solcher Verbindungen hat die Wasserstoffionenkonzentration eine große Bedeutung.

Die stabilisierende Wirkung der lyophilen Kolloide auf mineralische Suspensionen ist eine Folge der Adsorption des Kolloids auf der Oberfläche des suspendierten Teilchens. Der Mechanismus der stabilisierenden Wirkung wurde unter andern von H. Freundlich und Abramson¹⁹⁾ geklärt. Sie untersuchten die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Quarz, Glas, Tonteilchen usw. Sie fanden, daß, wenn man Proteine wie Gelatine, Albumin, Hämoglobin zu diesen mineralischen Suspensionen setzt, diese die gleiche kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit haben wie die betreffenden Proteine im reinen Zustand. Die mineralische Suspension nimmt die elektrokinetischen Eigenschaften des Kolloids bei jener Konzentration an, bis diese vor der Elektrolyteinwirkung weitgehend geschützt ist. Daraus kann man schließen, daß die Teilchen der Suspension von dem lyophilen Kolloid ganz eingehüllt werden und so in vielen Beziehungen seine Eigenschaften annehmen. Der prinzipielle Unterschied in dem Mechanismus der stabilisierenden Wirkung von Elektrolyten und lyophilen Kolloiden besteht eben in dem oben erwähnten Umstand.

Bei der Wirkung lyophiler Kolloide muß man zwischen einer Schutz- und stabilisierenden Wirkung unterscheiden. Die Fähigkeit einer stabilisierenden Wirkung, d. h. die Bildung einer aggregativ beständigen Suspension, zu fördern, kommt fast allen lyophilen Kolloiden zu, hingegen ist die Fähigkeit, eine Schutzwirkung gegenüber der koagulierenden Wirkung von Elektrolyten auszuüben, viel seltener. So können z. B. in Gegenwart von Kieselsäureol leicht Goldsole hergestellt werden, doch sind letztere gegenüber Elektrolytzusatz sehr empfindlich. Mit der Frage der quantitativen Definition der Schutzwirkung hat sich als erster Zsigmondy²⁰⁾ beschäftigt. Zsigmondy schlug vor, als Maß für die Schutzwirkung die Goldzahl, welche gleich der Anzahl Milligramme des Schutzkolloids ist, die noch nicht genügt, um die Änderung der hochroten Farbe von 10 ccm eines Goldsols bei Zusatz von 1 ccm einer 10proz. NaCl-Lösung zu verhindern, zu verwenden. Wo. Ostwald²¹⁾ hat zur Charakterisierung der Kolloide die Rubinzahl vorgeschlagen. Unter Rubinzahl ist diejenige Konzentration zu verstehen, bei der nach Zugabe von KCl nach derselben Zeit noch ein deutlicher Unterschied in der Farbe, verglichen mit der Kontrolllösung, festzustellen war. Außer diesen beiden Solen sind noch eine Menge anderer Sole zur Charakterisierung der Schutzwirkung vorgeschlagen worden. Tabelle II gibt einen Überblick über die verschiedenen Zahlen, zusammengestellt von Traube und Rakwitsch²²⁾ (Tabelle II).

Die Schutzzahl entspricht augenscheinlich jener Konzentration, bei der die Oberfläche der zu schüt-

Tabelle II.

Hydrophiles Kolloid	Goldzahl	Silberzahl	Eisen- oxydzahl	Berliner- blauzahl	Schwefel- zahl	Arsenitri- sulfidzahl
Gelatine	0,002	0,007	1	0,01	0,025	15
Gummiarabikum . .	0,1	0,25	5	1	0,005	4
Eieralbumin . . .	0,5	0,3	3	5	0,005	20
Dextrin	4	20	4	50	0,025	20
Seife	1	1	25	0,4	0,006	25
Na-Stearat	2	3	23	0,25	0,005	∞
Saponin	23	7	23	0,5	0,003	2
Na-Cholat	25	8	∞	20	0,5	10

zenden Teilchen mit einer Schicht des Kolloids bedeckt ist, die genügend groß ist, um die Suspension vor der koagulierenden Einwirkung der Elektrolyte zu schützen. In manchen Fällen ruft die Zugabe eines lyophilen Kolloids zu einer mineralischen Suspension oder zu einem lyophoben Kolloid keine Schutzwirkung, sondern im Gegenteil eine erhöhte Empfindlichkeit, eine Sensibilisierung, gegenüber Elektrolyten hervor. So findet Dannenberg²³⁾, daß Gelatine die Elektrolytkaugulation des Quarzes und von Bolus in Konzentrationen von 1/100 g/L stark sensibilisiert. Erst wenn die Gelatine in größere Konzentration 0,1—1 g/L hinzugefügt wird, tritt Schutzwirkung auf. Verfasser berechnet, daß bei dieser Konzentration die Gelatine den Quarz in etwa 5—50 Schichten umhüllt. Freundlich und Lindau²⁴⁾ untersuchten die Beeinflussung des Koagulationswertes eines Graham'schen Eisenoxydsols, mit NaCl als Koagulator, in Gegenwart verschiedener Eiweißstoffe (Eieralbumin, Hämoglobin, Paraglobin, Gelatine und Trypsin). Gelatine und Trypsin flockten bereits ohne Salzzusatz, Eieralbumin und Serumglobulin riefen eine starke Sensibilisierung hervor.

Sensibilisierung kann dann eintreten, wenn man entweder zu wenig Schutzkolloid zusetzt oder wenn das Schutzkolloid bei der Adsorption verändert wird.

III.

Die Frage der Bildung und Zerstörung einer Suspension soll am Graphit noch etwas ausführlicher betrachtet werden. Graphitpulver, das sich an der Luft befindet, ist gewöhnlich mit einer adsorbierten Luftschicht bedeckt. Damit das Pulver von Wasser benetzt werden kann, ist es notwendig, daß die Luftschicht verdrängt wird. Die Benetzung wird ohne Schwierigkeiten vor sich gehen, wenn die Oberflächenspannung Graphit—Wasser kleiner ist als die Oberflächenspannung Graphit—Luft. Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen zum Wasser, wie z. B. Alkohol, erleichtert die Verdrängung der adsorbierten Luftschicht. Schüttelt man nun das Pulver in Wasser auf, so können zwei Fälle eintreten:

1. Die Adsorptionsschicht, die sich um die Primärteilchen gebildet hat (unter Primärteilchen seien im Falle grober Suspensionen Teilchen verstanden, bei denen eine weitere Zerteilung nur noch durch starke mechanische oder chemische Kräfte erfolgen kann), ist so verändert, daß man von einer Grenz-

¹⁹⁾ H. Freundlich und Abramson, Z. physik. Chem. 133, 51 (1928).

²⁰⁾ Zsigmondy, Z. analyt. Chem. 40, 697 (1901).

²¹⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Beih. 10, 179 (1919).

²²⁾ Traube und Rakwitsch, Kolloid-Z. 37, 131 (1925).

²³⁾ Dannenberg, Kolloid-Beih. 31, 447 (1930).

²⁴⁾ H. Freundlich und Lindau, Biochem. Z. 208, 91 (1929).

fläche zwischen der adsorbierten Flüssigkeitsschicht und dem Suspensionsmedium sprechen kann. Stoßen zwei Primärteilchen zusammen, so muß es zu einer Vereinigung der um die Teilchen bestehenden Adsorptionsschichten kommen, da hierdurch die gesamte Oberfläche gegenüber dem Suspensionsmittel verringert wird.

2. Die Adsorptionsschicht ist so beschaffen, daß man von einer Grenzfläche dieser Schicht gegenüber dem Suspensionsmedium nicht mehr reden kann. Die Suspension wird aggregativ beständig sein. Im ersten Fall muß man, um eine beständige Suspension zu erhalten, wie bereits ausführlich besprochen, Schutzkolloide zusetzen. Es kann auch vorkommen, daß in den verwendeten Suspensionsmitteln Stoffe vorhanden sind, z. B. Elektrolyte, welche die Ausbildung der Adsorptionsschicht verhindern. In diesem Fall muß man letztere entfernen, was bei groben Suspensionen relativ einfach, durch Absitzenlassen der Teilchen und Abgießen der darüber stehenden Flüssigkeit möglich ist. Wenn die Suspension, die man durch die Stabilisierung erhält, nicht genügend fein ist, so hat man für die weitere Zerteilung der Primärteilchen zu sorgen. Beim Graphit kann eine weitere Zerkleinerung der Primärteilchen nur noch durch Zermahlen in Kugel- und Kolloidmühlen durchgeführt werden. Der Dispersitätsgrad, den man mit den beiden Mühlen erreichen kann, ist ungefähr der gleiche, doch muß man mit Kugelmühlen bedeutend länger mahlen. Außerdem hängt die Schnelligkeit, mit dem ein bestimmter Zerteilungsgrad erreicht wird, von der Struktur des Graphits ab. So sind z. B. natürliche Graphite viel schwieriger zu zermahlen als künstliche. Wegen Wirkung und Konstruktion der Kolloidmühlen sei auf das ausführliche Referat von A. Chwala²⁵⁾ verwiesen.

Über die physikalischen Vorgänge bei der Zerkleinerung ist nicht viel veröffentlicht worden. Es seien in diesem Zusammenhang einige Arbeiten angeführt und näher besprochen. Krug und Schwandt²⁶⁾ behandeln den Mahlvorgang in kleinen Porzellankugelmühlen. Um den Einfluß der Porzellankugelmenge auf die Schnelligkeit der Zermahlung festzustellen, wurden nacheinander 1, 2, 3, 4, 5 kg mit einem Durchmesser von 23 mm verwendet. Jeder Mahlversuch wurde mit 1000 g Glattscherben, 1200 g Wasser und 200 g Zettlitzer Kaolin als Mahlgut durchgeführt. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die verwendete Kugelmenge einen sehr großen Einfluß auf die Vermahlung ausübt. Mit zunehmender Kugelmenge tritt eine ganz enorme Verkürzung der Mahldauer ein. Bei 5 kg Füllung ist die restlose Feinmahlung bereits nach 24 Stunden eingetreten. (Es sind nur Teilchen unter 0,06 mm vorhanden.) Bei 4 kg dauert die Feinmahlung 63 Stunden, bei 3 kg Füllung war bei einer Mahldauer von 100 Stunden ein Rückstand von 9 bzw. 49 Proz. übrig. Um den Einfluß der Mahlkugelgröße zu untersuchen, wurden in die Mühle 3 kg Kugeln mit einem Durchmesser von 29, 23 und 19 mm eingefüllt. Die Vermahlung mit großen Kugeln erfolgt viel schneller als mit kleinen. Bei einer Kugelgröße von 29 mm tritt bereits nach 25 Stunden restlose Feinmahlung ein, bei 23 mm Durchmesser ist nach 100 Stunden noch ein Rückstand von 10 Proz. und bei 19 mm ein solcher von

44 Proz. vorhanden. Das Ergebnis ist so zu erklären, daß die großen Mahlkugeln infolge ihres schweren Gewichts beim Auffallen eine stärkere Schlagwirkung haben als die kleineren und leichteren. Um den Einfluß der Wassermenge festzustellen, wurden 3 kg Mahlkugeln von 29 mm Durchmesser und 800, 1200, 1800 und 2400 ccm Wasser in die Mühle eingefüllt. Der Einfluß der Wassermenge auf den Mahlvorgang ist bloß von untergeordneter Bedeutung. Bei einer Füllung von 800 ccm Wasser verblieb nach 20 Stunden ein Rückstand von 7 Proz., während bei einer Füllung von 2400 ccm ein Rückstand von 1,5 Proz. verblieb. Dieser geringe Einfluß läßt sich folgendermaßen erklären. Einerseits setzt die dünne Trübe den Kugeln beim Durchfallen einen geringeren Widerstand entgegen als die dicke Trübe, anderseits ist der Weg, den zwei Kugeln zurückzulegen haben, bevor sie zusammentreffen, durch den erhöhten Wasserzusatz vergrößert, wodurch die Bremswirkung erhöht wird. Diese beiden Einflüsse halten sich ungefähr die Waage. Um den Einfluß der Mahlgutmenge zu prüfen, wurden in die Mühle 3 kg Kugeln mit einem Durchmesser von 29 mm und 1 bzw. 2 kg Mahlgut zugesetzt. Die Zeit bis zur Feinmahlung betrug 27 bzw. 58 Stunden. Bei noch höherem Mahlgutzusatz wurde der Wirkungsgrad schlechter. Eine Mühle darf im Interesse einer guten Vermahlung nicht über 85–90 Proz. gefüllt werden. Der Einfluß der Korngröße des zu vermahlenden Materials ist so wie es vorauszusehen war. Ein Mahlgut von 1–2 mm Korngröße hatte nach 60 Stunden keinen Rückstand, während ein Mahlgut von 2–3 mm nach dieser Zeit noch 41 Proz. Rückstand hatte. Gleichfalls von Einfluß auf die Vermahlung ist die Tourenzahl, mit welcher sich die Mühle dreht. Mit ihrer Steigerung nimmt ihre Wirkung erheblich zu. Bei einer Umdrehungszahl von 56 Touren/Minute war nach 10 Stunden noch 40 Proz. Rückstand vorhanden. Bei 108 Umdrehungen war nach 7 Stunden bereits restlose Feinmahlung eingetreten. Der Steigerung der Tourenzahl ist natürlich eine obere Grenze gesetzt. Bei einer Übersteigerung der Umdrehungsgeschwindigkeit nimmt die Mahlwirkung wieder ab, weil durch die erhöhte Zentrifugalkraft die Kugeln an die Wand der Mühle gedrückt werden. Leider geben die Verfasser nicht an, wie groß die bei den einzelnen Versuchen verbrauchten Energiemengen sind, die zum Betrieb der Mühle benötigt werden. Wo. Ostwald und W. Steinbach²⁷⁾ untersuchten mittels einer Mühle, die vorwiegend durch Zerreißen und Zerquetschen arbeitet, die Faktoren, die den Mahlvorgang beeinflussen. Es wurde bei verschiedenen Temperaturen gemahlen, und zwar sowohl natürliche Gelgemische (Getreidekörner, Gewürze usw.) als auch kristallinische Stoffe wie z. B. Kandiszucker. Die angewandten Temperaturen variierten zwischen +50° und –15°. In allen Fällen ergab sich eine Vermehrung des Feinkorns bei Anwendung niedrigerer Temperaturen (der Mahleffekt wurde durch Aufnahme der Sieb- bzw. Verteilungskurve festgestellt). Die Vermehrung kann namentlich bei Temperaturen unter 0° recht erheblich werden. Rosin und Rammler²⁸⁾ fanden bei ihren Untersuchungen, daß je nach der Art des Zerkleiners die Verteilungskurve eine verschiedene ist. Andreasen und

²⁵⁾ A. Chwala, Kolloid-Z. 52 und 54 (1930/31).

²⁶⁾ Krug und Schwandt, Keram. Rundschau 40, 93 (1932).

²⁷⁾ Wo. Ostwald und W. Steinbach, Kolloid-Z. 43, 355 (1927).

²⁸⁾ Rosin und Rammler, Ber. dtsh. keram. Ges. 15, 399 (1934).

Wesenberg²⁹⁾ ermittelten einige Kennlinien unter besonders einfachen Zerkleinerungsbedingungen (Druck- und Schlagwirkung), wobei sie zwischen diesen beiden Arten der Zerkleinerung keinen Unterschied fanden. Leider fehlen genauere Versuche über den Einfluß von Schutzkolloiden auf die Vermahlung. Sie müÙten so ausgeführt werden, daß man z. B. Graphit einmal in Gegenwart von Schutzkolloiden, das andere Mal ohne Schutzkolloide unter sonst gleichen Bedingungen vermahlt. Nach der Vermahlung wird zur Suspension im zweiten Fall Schutzkolloid zugesetzt und der Dispersitätsgrad in beiden Fällen bestimmt. Es würde sich so der Einfluß des betreffenden Kolloids auf den Zerteilungsgrad ergeben, eine Frage, deren Beantwortung zur rationalen Betriebsführung der Herstellung von Suspensionen wichtig ist.

IV.³⁰⁾

Die Beständigkeit von Graphitsuspensionen in Wasser.

Die im Wasser suspendierten Graphitteilchen haften stark aneinander, weswegen sich bei der Dispergierung von Graphit in Wasser keine aggregativ beständige Suspension bildet. Es entsteht ein mehr oder minder koaguliertes System, dessen Aggregationszustand von der Struktur des Graphits, seiner Dispersität und seiner Konzentration abhängt. Den größten Grad der Aggregation findet man bei Suspensionen feinkristallinen Charakters. Der Aggregationsgrad ist andererseits um so kleiner, je größer die einzelnen Kristalle sind, welche das Graphitteilchen bilden. Unter sonst gleichen Umständen bildet gut kristallisierter Graphit die am wenigsten koagulierte Suspension. Der hohe Aggregationsgrad der Graphitteilchen in Wasser zeigt auf eine große Haftfähigkeit der Teilchen untereinander und auf die Abwesenheit von Molekülgruppen im Graphit, die den Teilchen eine induzierte Löslichkeit erteilen könnten. Im zweiten Teil wurde auseinandergesetzt, daß adsorbierte Elektrolyte und Kolloide mineralischen Suspensionen eine induzierte Löslichkeit erteilen können. Der Graphit adsorbiert zwar Elektrolyte, doch erhöhen diese seine Stabilität nicht, sondern erniedrigen sie eher. Sogar Natriumpyrophosphat, das in der Regel sehr stark stabilisierend wirkt, ist auf Graphitsuspensionen ohne Einfluß. Diese Nichtbeeinflussbarkeit der Stabilität von Graphitsuspensionen durch Elektrolytzusatz kann man durch seine Fähigkeit, sowohl negative als auch positive Ionen ungefähr gleich gut zu adsorbieren erklären. Um eine Stabilisation durch Elektrolyte zu bewirken, ist eben eine auswählende Adsorption Bedingung. Lauge erhöht die Stabilität von Graphitsuspensionen ein wenig, doch ist es nicht möglich, hochdisperse Systeme zu erhalten. Die stabilisierende Wirkung der Lauge hat in diesem Fall wahrscheinlich den gleichen Grund wie ihre stabilisierende Wirkung auf Suspensionen

von aktivierter Kohle. Kruyt und de Kadt³²⁾ haben bewiesen, daß die an der Oberfläche von aktivierter Kohle vorhandenen Oxyde mit der Lauge dissoziierende Salze bilden, was auch beim Graphit der Fall sein dürfte. Da jedoch die Oberfläche des Graphits weniger oxydiert ist als die Oberfläche der aktivierten Kohle, ist die erreichte Stabilisation eine bedeutend geringere.

Die Stabilisation des Graphits mit Kolloiden und Halbkolloiden.

Der größte Teil der Kolloide, Halbkolloide und hochmolekularen oberflächenaktiven Verbindungen ist imstande, Graphitsuspensionen zu stabilisieren. Wie bereits im zweiten Teil erwähnt, ist die notwendige Voraussetzung für die Stabilisation einer Suspension durch Kolloide die Fähigkeit, diese zu adsorbieren. Wie L. W. Ljutin³³⁾ zeigte, unterscheidet sich die Adsorption der lyophilen Kolloide auf dem Graphit qualitativ und quantitativ von der Adsorption auf anderen mineralischen Oberflächen. Für Kolloide wie Gelatine, Gummiarabikum, Albumin wird Sättigung und Stabilisation des Graphits bei einer relativ hohen Konzentration der letzteren erreicht, wobei die Sättigungskonzentration für die erwähnten Stoffe ungefähr die gleiche ist. Für Halbkolloide ist die Konzentration, bei der Sättigung eintritt, bedeutend niedriger. Die Kolloide kann man je nach der Art ihrer Adsorption auf dem Graphit in zwei Gruppen einteilen.

1. Kolloide, deren Adsorption mit der Konzentration ansteigt, wobei die adsorbierte Menge einem Grenzwert zustrebt.

2. Kolloide, deren Adsorption ununterbrochen ansteigt. Ein Grenzwert der Adsorption ist praktisch nicht erreichbar.

Zur ersten Gruppe gehören z. B. Ligninsulfosäure und Gummiarabikum. Zur zweiten Gruppe gehören Tannin und die Proteine. Das ununterbrochene Anwachsen der Adsorption dieser Kolloide ist eine Folge der Koagulation und in manchen Fällen die Folge einer Entartung des Kolloides auf der Oberfläche des Graphits. Dank dem ununterbrochenen Wachstum der Adsorption kann verhältnismäßig grobdisperser Graphit bis zu 10 Proz. seines Gewichts an Gelatine adsorbieren, während die Adsorption zu Beginn 1,5–2 Proz. ausmacht. Bei der Erhöhung der Temperatur wächst die irreversible Adsorption. Besonders stark geht die Adsorption beim Sieden der Suspension vor sich. Überhaupt erhöhen alle Faktoren, welche die Beständigkeit der Kolloide erniedrigen, die Intensität der irreversiblen Adsorption. Graphit unterscheidet sich in der Fähigkeit, Kolloide zu adsorbieren, stark von andern Mineralien. In Tabelle III ist die Menge des irreversibel adsorbierten Tannins auf 1 qcm Oberfläche für verschiedene Adsorbenten angegeben. Die Adsorption wurde im Thermostaten bei 70° durchgeführt.

Die Fig. 8 stellt das Anwachsen der Adsorption von Tannin an Graphit, Talk und Eisenoxyd dar. Das starke Anwachsen der Adsorption des Tannins mit der Zeit ist beachtenswert. Die Irreversibilität der Adsorption der kolloiden Stabilisatoren führt dazu, daß der Graphit durch einfaches Auswaschen

²⁹⁾ Andreasen und Wesenberg, Kolloid-Z. 78, 148 (1937).

³⁰⁾ Zu diesem Teil wurde u. a. die Monographie von L. W. Ljutin, Physiko-chemische Prinzipien der Technologie von Graphitsuspensionen, Transactions of the All Union Scientific Research Institut of Economic Mineralogy, Moskau, in russischer Sprache herangezogen.

³¹⁾ L. W. Ljutin, J. phys. Chem., russ., 4, 299 (1933).

³²⁾ Kruyt und de Kadt, Kolloid-Z. 47, 44 (1929).

³³⁾ L. W. Ljutin, J. phys. Chem., russ., 4, 299 (1933).

Tabelle III.
[Entnommen der Arbeit von L. W. Ljutin³³⁾.]

Adsorbent	Menge des adsorbierten Stoffes in g auf 1 g des Adsorbenten		Oberfläche des Adsorbenten in qcm auf 1 g	Nach 10 Tag. von 1 qcm adsorbierte Menge in 10 ⁻⁶ g
	zu Beginn	nach 10 Tagen		
Kaolin	0,015	0,023	7,500	31
Talk	0,09	0,018	2,750	65
Schwefel	0,003	0,01	1,200	83
Eisenoxyd	0,01	0,012	890	135
Glaspulver	0,004	0,012	770	156
Aluminiumoxyd	0,02	0,04	940	425
Graphit (natürlicher)	0,02	0,1	1,720	582

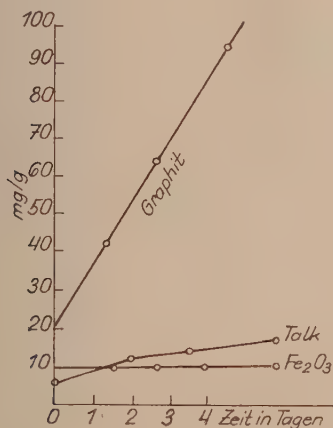


Fig. 8

von dem adsorbierten Kolloid nicht befreit werden kann. Die Entfernung kann nur auf chemischem Wege geschehen. Die beständigen Graphitsuspensionen kann man je nach den Anforderungen, die an sie gestellt werden, in vier Gruppen einteilen.

1. Suspensionen, welche stabilisiert sind, aber gegen Zusatz von Elektrolyten empfindlich sind.
2. Suspensionen, die bei Zusatz von Elektrolyten beständig bleiben.
3. Suspensionen, die nach ihrer Eintrocknung, dichte, auch nach dem Erhitzen nicht ablätternde Schichten bilden.
4. Suspensionen, die nach der Trocknung in Wasser aufgeschwemmt, wieder beständige Suspensionen bilden.

Die aufgezählten Eigenschaften werden in erster Linie von den angewandten Stabilisatoren bestimmt. Im folgenden sollen die Eigenschaften der einzelnen Stabilisatoren betrachtet werden.

Gelatine.

Gelatine ist eines der besten bekannten Schutzkolloide. Um ein lyophobes Kolloid zu schützen, benötigt man in der Regel nur eine kleine Gelatinekonzentration. Die durch Gelatine geschützten Sole sind dank der in seinem Molekül vorhandenen sauren

und basischen Gruppen sowohl in basischen als auch in sauren Medien beständig. Nur im isoelektrischen Punkt ist, wie ja auch zu erwarten, seine Schutzwirkung eine minimale. Graphit stellt eine Ausnahme dar, da man sehr viel Gelatine braucht, um eine Stabilisation hervorzurufen und die so stabilisierte Suspension vor der Einwirkung von Elektrolyten nicht geschützt ist. Überhaupt verhalten sich die Graphitteilchen bei Gegenwart von Gelatine ganz anders als die Gelatine selbst. Sie sind nur in alkalischen Medien beständig und sind außerdem gegen Elektrolyte empfindlich. In saurer Lösung koagulieren sie. Eine mit Gelatine stabilisierte Graphitsuspension bildet, nach dem Austrocknen in Wasser aufgeschwemmt, keine aggregativ beständige Suspension mehr. Dieser Unterschied im Verhalten des Graphits gegenüber andern mineralischen Suspensionen ist keine Folge einer eventuellen Nichtadsorbierbarkeit der Gelatine am Graphit. Im Gegenteil, Graphit adsorbiert Gelatine sogar sehr stark. In der ersten Zeit nach Einführung der Gelatine in die Graphitsuspension nimmt diese die Eigenschaften der Gelatine an. Die gebildeten Suspensionen sind aggregativ beständig und durch Salze und Säuren schwer koagulierbar. Einige Zeit nach ihrer Herstellung ändert die Suspension ihre Eigenschaften. Wenn die Suspension im neutralen oder sauren Medium hergestellt wurde, so koagulierte sie ganz spontan. Die in alkalischen Medien hergestellte Suspension bewahrt zwar ihren Dispersitätsgrad, wird jedoch gegen die Einwirkung von Elektrolyten sehr empfindlich. Diese Änderungen der Eigenschaften der Suspension sind eine Folge der Denaturierung und Desolvation der am Graphit adsorbierten Gelatineschicht. Die irreversible Adsorption der Gelatine ist ein Zeichen für die eben erwähnte Denaturierung. Vom technischen Standpunkt sind gemischte Stabilisatoren, bestehend aus einer alkalischen Gelatinelösung und Eisenoxysol von Interesse. Ein so zusammengesetzter Stabilisator erhöht die aggregative Beständigkeit der Suspension im hohen Maße und erteilt ihr eine ganze Reihe wichtiger technischer Eigenschaften.

Tannin und Tannide.

Tannin und Tannide sind pflanzliche Gerbstoffe und die bekanntesten Stabilisatoren bei der Herstellung von hochdispersen Graphitsuspensionen. Sie wurden bereits von Acheson verwendet. Die Tannide sind kompliziert gebaute Verbindungen mit zahlreichen Phenolgruppen in ihrem Molekül. Sie haben die Fähigkeit, Proteine aus ihren Lösungen zu fällen. Kruyt und de Jong³⁴⁾ führen die fallende Wirkung der Tannide auf ihre Struktur zurück. Tannin ist ein Glukosid der Digallussäure. Bei der Adsorption des Tannins auf den Gelatinemizellen oder auf einem andern Protein orientiert sich das adsorbierte Tannin so, daß die hydrophilen Gruppen der Glukose zum Protein hin gerichtet sind, während die hydrophoben Phenolgruppen zum Dispersionsmittel hin gerichtet sind. Auf diese Weise wird das früher hydrophile Kolloid hydrophob und kann durch geringen Elektrolytzusatz gefällt werden. Ähnlich wie Tannin wirken auch andere Tannide, weswegen man bei ihnen auch eine ähnliche polare Struktur annehmen kann. Ersetzt man den Wasserstoff in der Phenolgruppe durch Natrium, so wird der hydrophobe Charakter

³⁴⁾ Kruyt und Bungenberg de Jong, Kolloid-Z. 31, 338 (1922); Z. physik. Chem. 100, 250 (1922).

dieser Gruppe stark herabgesetzt. Bei der Adsorption des Tannins auf dem Graphit orientiert er sich genau so, wie bei der Adsorption auf Gelatine, seine Glukosidgruppen sind zum Graphit hin gerichtet, während die Phenolgruppen zum Dispersionsmittel hin gerichtet sind. Siehe darüber Ljutin und Sacharowa³⁵⁾. Die Phenolgruppen sind nur wenig dissoziiert und erteilen dem Graphit nur eine kleine induzierte Löslichkeit. Erst wenn man das Suspensionsmedium alkalisch macht und das Wasserstoffion durch Natrium- oder Kaliumion ersetzt, wird die induzierte Löslichkeit infolge der größeren Dissoziationskonstanten der entstehenden Verbindung erhöht. Vergrößert man nun die Konzentration der Hydroxylionen im Dispersionsmittel, so erreicht man bald einen Punkt, von dem an eine Erhöhung der Stabilität nicht mehr eintritt, sondern im Gegenteil eine Erniedrigung zu beobachten ist. Das ist auf die koagulierende Wirkung der Kationen zurückzuführen. Je stärker die koagulierende Wirkung des Kations ist, um so besser ist das Maximum der Stabilität ausgeprägt. Bei schwach dissoziierenden Laugen, wie es z. B. Ammoniak ist, beobachtet man kein Maximum, sondern es bleibt die stabilisierende Wirkung von einer bestimmten Ammoniakkonzentration an konstant. Ist einmal der Graphit mit Tannin gesättigt, so hat die Vergrößerung seiner Konzentration auf die Beständigkeit der Suspension keinen Einfluß mehr. Ein solcher Einfluß kann nur noch indirekt durch die mit dem Tannin eingeführten Wasserstoff- oder Hydroxylionen erfolgen. Außerdem ist Tannin in der Lage, teilweise die koagulierenden Ionen, die sich in der Lösung befinden, zu binden, was sich auf die aggregative Beständigkeit der Suspension günstig auswirkt. Bei der Stabilisierung von Graphitsuspensionen mit alkalischer Tanninlösung ist der Umstand sehr hinderlich, daß das p_H der Lösung infolge der Hydrolyse des Tannins mit der Zeit abnimmt. Die Hydrolyse des Tannins an sich hat dabei keinen Einfluß auf seine stabilisierende Wirkung, doch schwächt die mit der Hydrolyse Hand in Hand gehende Erniedrigung des p_H die Beständigkeit der Graphitsuspension gegenüber der koagulierenden Wirkung von Elektrolyten. Die Hydrolyse der Tanninlösung geht so lange vor sich, bis der p_H -Wert der Lösung unter 8–8,4 ge-

fallen ist. Wenn die Tanninlösung mit einer starken Lauge alkalisch gemacht wurde, dann ist die Pufferwirkung der Lösung sehr klein und bei der Erniedrigung des p_H -Wertes kommt es leicht zu einer Koagulation der Suspension. Schwache Laugen haben den Vorteil, daß sie zur Aufrechterhaltung einer maximalen Hydroxylionenkonzentration einen großen Vorrat undissoziierter Moleküle besitzen. Deswegen macht man am besten mit Ammoniak alkalisch. Ganz unabhängig von der Anfangskonzentration der Lauge fällt der p_H -Wert nach einiger Zeit auf 8–8,4, in welchem Punkt die Widerstandskraft der Suspension gegen Säurezusatz sehr gering ist. Weiter sind die mit Tannin stabilisierten Suspensionen gegen Elektrolyte sehr empfindlich, wobei das Kation des zugesetzten Elektrolyten koagulierend wirkt.

Ligninsulfosäure.

Ligninsulfosäure ist der Hauptbestandteil der bei der Gewinnung der Zellulose aus Holz abfallenden Sulfitablauge. Diese Säure ist eine der besten Stabilisatoren bei der Herstellung hochdisperser Graphitsuspensionen. Der hauptsächlichste Vorteil der Verwendung der Ligninsulfosäure besteht darin, daß, obwohl ihre Adsorption auf Graphit irreversibel ist, sie dennoch bei einer bestimmten Konzentration der Lösung ein Maximum erreicht. Ligninsulfosäure stabilisiert Graphitsuspensionen in einem p_H -Intervall von 3–10. Doch erfolgt auch außerhalb dieses Intervalls keine starke Koagulation, wie man es bei mit Tannin und Gelatine stabilisierten Graphitsuspensionen beobachten kann. Auch ist die mit Sulfitablauge stabilisierte Suspension weitgehend vor der koagulierenden Wirkung von Elektrolyten geschützt. Nachdem der Graphit mit Sulfitablauge gesättigt ist, hat eine weitere Zugabe des Stabilisators keinen Einfluß auf die Stabilität der Suspension. Das gilt für ein p_H von 5–6. Bei einem starken Gehalt an Lauge, p_H 11,5, erfolgt mit der Zunahme der Konzentration des Stabilisators eine Erniedrigung der Stabilität der Suspension. Die mit Sulfitablauge stabilisierten Suspensionen behalten ihre aggregative Beständigkeit bei. Beim Stehen der Suspension sinkt das p_H bis ca. zu dem Werte 8, was auf die Hydrolyse der Sulfitablauge, ähnlich wie beim Tannin, zurückzuführen ist. Durch die Hydrolyse wird die Stabilität der Suspension nicht beeinflusst. (Schluß folgt.)

³⁵⁾ L. W. Ljutin und Sacharowa, J. mineral. Rohstoffe, russ., 4, 305 (1933).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten
Kapillarität, Adsorption, heterogene
Katalyse usw.).

Durau, F., und R. Müller, **Über die Adsorption von Gasen an Bleichloridkugeln.** (Z. anorg. allg. Chem. 232, 133, 1937.)

Die zur Adsorption bestimmten Kugeln waren hergestellt aus $PbCl_2$, das von festen und gasförmigen Verunreinigungen befreit war. Erschmolzen wurden sie im Hochvakuum.

Bei H_2 , N_2 , CO und CH_4 bleiben die adsorbierten Mengen unterhalb der MeÙgenauigkeit, obwohl eine

Bedeckung von 0,12 Proz. der radioaktiv gemessenen wahren Oberfläche (das entspricht 19,8 Proz. der geometrisch gemessenen) mit einer monomolekularen Schicht hätte festgestellt werden können. Am stärksten wurde C_3H_8 adsorbiert. Diese Menge reichte aber nur aus, um 5,2 Proz. der radioaktiv bestimmten Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken. R. E. Lg.

Biesalski, E., und A. Wacker, **Gasreaktionen mit der Kontaktkerze, insbesondere die gasanalytische Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Methan mit Palladium, Platin und Rhodium** (Z. anorg. allg. Chem. 232, 205, 1937.)

Die Auffassung, daß man einen porösen Körper

formell auch als Schaum ansehen kann, führte die Verfasser von den ursprünglich normalen Schaumlösungen mit kolloid verteilten Metallkatalysatoren zunächst zur Filterröhre. Das sind hohle, einseitig geschlossene Röhren aus porösem Porzellan, deren Oberfläche dünn mit Pt oder Pd belegt war. Eine Verbesserung führte zur „Kontaktkerze“. Es ist ein daumenstarker, 20 cm langer kompakter Stab aus keramischer Masse, dessen Mantel feuerfest und gasdicht glasiert ist. Da infolge ihrer feinporigen Beschaffenheit pro Kubikzentimeter etwa 2000 qcm wirkungsvolle Oberfläche vorhanden ist, auf der der Katalysator auf Poren, Kanten und anderen Störungsstellen wirkungsvoll aufsetzen kann, die Reaktionsstoffe aber zwangsläufig bis zum letzten Rest durchgepreßt werden, so finden sie im Innern der Kerze höchste Aufteilung und Berührungsfähigkeit.

Diese Kerze eignet sich in erster Linie zu Hydrierungen, aber auch zur Oxydation von Gasen. Mit wenigen Ausnahmen führt sie infolge des ihr eigentümlichen Wärmestaus die betreffende Katalyse in Richtung der stabilsten Endprodukte. Sie ermöglicht eine leichte Gasanalyse des Stickoxyduls und Stickoxyd mit Wasserstoff und Platin schon bei Zimmertemperatur. Schon bei 500°C ist bei Anwesenheit von Platin und Rhodium eine gasanalytische Bestimmung von Methan durch Verbrennung möglich.

R. E. Lg.

Cryder, D. S., und D. J. Porter, **Athan-Pyrolyse in Gegenwart von Dampf.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 29, 667, 1937.)

Verschiedene Mischungen von Athan und Dampf werden bei verschiedenen Temperaturen durch ein Quarzrohr geführt. Dieses war zum Teil leer, zum Teil gefüllt mit einem Silikagel-Katalysator und endlich mit Silikagel, das mit Nickel imprägniert war. Die Zersetzung des Athans verläuft als Reaktion erster Ordnung: $C_2H_6 \rightleftharpoons 2CH_3$. Ist Dampf zugegen, so kompliziert sich der Reaktionsmechanismus. Die Zahlen lassen eine Reaktion zweiter Ordnung für wahrscheinlich annehmen.

Pr.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Natta, G., **Elektronenstrahl-Untersuchung der niedergeschlagenen Metalle und ihrer Legierungen.** (Gazz. chim. ital. 67, 10, 1937.)

Während das rubinfarbene Au-Sol die gewöhnlichen Au-Interferenzen gibt, zeigten sich beim Casius-Au-Purpur daneben die Interferenzen des SnO_2 . Au, das sich spontan aus seiner Lösung auf Ag niedergeschlagen hat, gibt mit letzterem eine feste Lösung, die das Haften der Schicht ermöglicht. Überhaupt kommt es bei der Fällung auf einem starken elektropositiven Metall nur dann zum Haften, wenn sich solche feste Lösung als Kittmittel ausgebildet hat.

R. E. Lg.

Rouard, P., **Untersuchung der optischen Eigenschaften sehr dünner Metallschichten.** (Ann Physique 7, 291, 1937.)

Die Reflexionsuntersuchungen an 40 mμ dicken Schichten von Pt, Au, Ag, die durch Kathodenzerstäubung im Anthrazendampf auf Glas oder Glimmer erzeugt sind, sprechen für die Verschiedenheit der optischen Konstanten der sehr dünn-schichtigen und der massiven Metalle.

R. E. Lg.

Strachan, J., **Bildung statischer Elektrizität auf der Oberfläche fester Dielektrika.** (Nature London) 139, 803, 1937.)

Modellversuche zur Aufklärung der elektrischen Aufladung beim Aufrollen von Papier ergaben, daß Reibung einer Dielektrikumschicht mit dem gleichen Dielektrikum keine Aufladung ergibt. Preßt man dagegen Schichten von trockner Zellulose oder Gelatine, Ebonit sehr stark zusammen, so laden sich beim Auseinanderziehen Stellen einer Schicht positiv, andere negativ auf. Auf der Nachbarschicht tragen diese Stellen die umgekehrte Ladung. [Als Ref. eine auf Barytpapier gegossene und getrocknete Kollodiumschicht abzog, fand er streifenweise nebeneinander Baryt auf dem Kollodium haften. Die Zwischenstellen waren klar. Haften oder nichthaften konnte willkürlich erzeugt werden, je nach der Steilheit, unter welcher das Abziehen vorgenommen wurde. Wahrscheinlich könnte derartige auch die Ladungsverschiedenheiten bedingen.]

R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Stenstrom, W., und J. Vigress, **Über den Einfluß von Strahlen auf Öltröpfen.** (J. chem. Physics 5, 298, 1937.)

Röntgen-, β-Strahlen und UV-Licht bewirken eine teilweise Oxydation von Öl. Deshalb dehnen sich Tropfen desselben auf sehr schwach alkalischem Wasser weiter aus als unbestrahlte Tropfen. Die Bestrahlung kann vor oder nach der Aufbringung auf das Wasser erfolgen.

R. E. Lg.

Gribnau, F. B., C. J. Krom und H. R. Kruyt, **Lichtdruck und Photophorese in kolloiden Lösungen.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56, 565, 1937.)

Wie Ehrenhaft für kolloide Teilchen in Gasen, glaubte Baskas auch einen Einfluß des Lichtes auf die Bewegung kolloider Teilchen in Wasser feststellen zu können. Die Berechnung ergibt jedoch, daß hierfür der Lichtdruck zu schwach ist. Bei Ausschluß einer Wärmewirkung bleibt dieser Einfluß aus. Es liegt also ein Radiometer-Effekt vor.

R. E. Lg.

Hüttig, G. F., E. Zeidler und E. Franz, **Über das Erinnerungsvermögen der festen Materie.** (Z. anorg. allg. Chem. 231, 104, 1937.)

W. Biltz hat mehrfach festgestellt, daß sich der endgültige Gleichgewichtsdruck in einem System $AB_{fest} \rightarrow A_{fest} + B_{gasförmig}$ erst dann einstellt, wenn für eine ausreichende Alterung der entstehenden Phase A_{fest} gesorgt ist. Biltz nannte das „Schmoren“.

Das frische A_{fest} verhält sich so, als habe es einen höheren Gehalt an freier Energie als das gealterte. Das zeigt sich namentlich bei den Druckeinstellungen in den Systemen Oxydhydrat/Oxyd/Wasserdampf. Auch aus einigen Messungen von R. Fricke ergibt sich, daß in einem ungealterten Stoff, der durch direkte Umwandlung aus einem anderen festen Stoff entstanden ist, noch gewisse, durch den Ausgangsstoff bedingte Eigentümlichkeiten vorhanden sein können. Das bestätigen auch die hier vorliegenden Untersuchungen an Aluminiumoxyden und Strontiumchloriden.

Zwei Deutungsmöglichkeiten werden besprochen. Das Übrigbleiben von Kristallkeimen des Ausgangsmaterials sei nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen möglich. Sie werden kaum haltbar bei Auf-

lösevermögen oder wenn der Stoff längere Zeit auf einer Temperatur außerhalb des Existenzbereiches des Ausgangsmaterials gehalten worden war.

Die zweite Deutungsmöglichkeit wird bevorzugt: Wahrscheinlich sind die Kristallgitterfehler im gleichen chemischen Stoff je nach seiner Bildungsart verschieden. Die Ausbildungsart dieser Fehler kann günstig sein für solche Angriffe, die zu einer Rückbildung des festen oder gelösten Ausgangsstoffes führen. Aus röntgenographischen Untersuchungen kann man eine Stütze für diese Anschauung ableiten. Auch der in der präparativen Chemie der Katalysatoren bekannte „Weichensteller-Effekt“ könnte dadurch eine Erklärung finden.

R. E. Lg.

Crowther, J. A., H. Liebmann und T. B. Lane, **Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf kolloiden Kohlenstoff**. (Philos. Mag. [7] 24, 654, 1937.)

1936 hatte Crowther gefunden, daß Ferrihydroxyd-Sol bei fortgesetzter Röntgenbestrahlung nicht gradlinig empfindlicher gegen Flockung durch Elektrolyte wird, sondern daß hier aufeinanderfolgende Maxima und Minima auftreten. Gleiches zeigt sich bei der Bestrahlung mit ultravioletttem Licht.

Die Versuche wurden nun mit kolloidem Graphit (Aquadag in Leitfähigkeitswasser) wiederholt. Dieser hat den Vorteil, daß eine chemische Veränderung ziemlich auszuschließen ist. Außerdem ist die Absorption der Röntgenstrahlen durch Kohlenstoff fast die gleiche wie die durch Wasser. In diesem Graphit-Sol befinden sich fast nur Teilchen kolloider Größenordnung, fast keine Amikronen.

Statt der Elektrolytflockung wurde die Veränderung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit bei fortgesetzter Röntgenbestrahlung (bei Beobachtung in einer besonders gebauten Elektrophoresekammer) ultramikroskopisch untersucht. Auch hier ergibt sich ein wellenförmiger Verlauf.

Bei Beobachtung der Bewegungsgeschwindigkeit der einzelnen Teilchen ergeben sich Unterschiede. Es ist unwahrscheinlich, daß es einzelne bevorzugte Teilchen sind, welche dem Ganzen ihre Eigenart aufprägen. Vielmehr scheinen alle Teilchen so beeinflußt zu sein.

Ein von Kruyt hergestelltes Sol von Zuckerkohle erwies sich als zu wenig haltbar, um diese Versuche anstellen zu können. Vorläufige Versuche mit einem Gold-Sol zeigen den Effekt.

[Bestehen Beziehungen zu den von Rajewsky beobachteten periodischen Erscheinungen bei bestrahlten Eiweißlösungen? — Tritt das Tannin mit in Reaktion, das zur Peptisierung des Graphits benutzt worden war? Ref.]

R. E. Lg.

Holwerda, K., **Kolloidchemische Untersuchungen über Edestin**. I. (Biochem. Z. 279, 353, 1935.)

Zur Herstellung von Edestin wird grob gemahlener Hanfsamen mit Petroläther extrahiert und nach Trocknen an der Luft verrieben und von Hüllen möglichst vollständig befreit. Das so erhaltene Hanfmehl wird mit schwach alkalischer 10proz. NaCl-Lösung (pH 7,2) ausgezogen, das gelöste Edestin filtriert und durch Wasserzusatz gefällt. Die Behandlung mit NaCl-Lösung und Wasser wird mehrmals wiederholt und die Ausfällung schließlich durch Elektrodialyse gereinigt, mit Alkohol und Äther entwässert und über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Produkt enthält 18,4 Proz. N und 0,03 Proz. Asche. Durch die Herstellung büßen etwa 30 Proz. des Präparates ihre Fähigkeit, mit 10proz. NaCl in

Lösung zu gehen, ein. Diese Löslichkeitsherabsetzung wird auf die relativ stark saure Reaktion des Hanfmehls zurückgeführt.

Mit verdünnter HCl peptisierte Edestinsole werden schnell denaturiert, wenn ein p_H von 5,2 unterschritten wird. Unter diesen Bedingungen wird die Löslichkeit in 10proz. NaCl-Lösung bei p_H 7,2 stark herabgesetzt. Bei p_H 4,1 tritt schon nach 6 Minuten Säureeinwirkung eine vollständige Vernichtung der Lösbarkeit ein. Bei Zusatz von NaCl zu saurem Edestinsol steigt das p_H, da OH-Ionen durch Cl verdrängt werden. CNS-Ionen üben einen noch stärkeren Einfluß in dieser Richtung aus als Cl-Ionen. Durch das Ansteigen des p_H im sauren Milieu auf NaCl-Zusatz wird bewirkt, daß saure Edestinsole bei NaCl-Gegenwart weniger stark denaturieren als ohne NaCl.

Bei der Bestimmung des isoelektrischen Punktes von Edestin muß dem Umstand Rechnung getragen werden, daß das Ausflockungsmaximum bei bestimmten Säuregraden wie auch der Punkt der geringsten kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit durch Salze beeinflusst wird. Aus diesem Grunde wird für die Ermittlung des I. P. ein aus NaCl-Lösung durch Wasserzusatz gefälltes und mit reichlich Wasser gewaschenes Edestin in Suspensionsform verwandt und der Punkt der größten Ausflockungsgeschwindigkeit in einer Reihe mit zunehmenden Mengen $\frac{1}{100}$ n NaOH bestimmt. Hiernach liegt der I. P. etwa bei p_H 7,0, während er nach den Angaben der Literatur zwischen p_H 5,0 und 6,0 liegen soll.

Viskositätsbestimmungen von Edestinsolen von p_H 7,0—7,7 in n NaCl-Lösung ergeben Abweichungen von der Einstein'schen Viskositätsformel. Der Wert

$\frac{\eta_s - \eta_e}{C \cdot \eta_e}$ erweist sich als unkonstant und steigt mit der

gewichtsanalytisch bestimmten Eiweißkonzentration (C) an. Wie weiter aus Viskositätsmessungen hervorgeht, macht sich ein lyotroper Einfluß bei der Peptisation von Edestin durch Salzlösungen bemerkbar. Die Valenz der Ionen spielt hierbei keine Rolle, wohl aber, besonders bei den Anionen Cl, J, CNS, ihre chemische Natur, derzufolge der lyotrope Effekt in obiger Reihenfolge zunimmt. Man kann den lyotropen Einfluß der zugefügten Elektrolyte an dem Verlauf der Viskositätslinien erkennen, er ist aber auch durch Feststellung der Stabilität der Edestinsole in den verschiedenen Elektrolytlösungen gegenüber Wasser verdünnung quantitativ verfolgbar.

Der Einfluß der Azidität auf die Viskosität von elektrolythaltigen Edestinsolen ist gering, wenn ein p_H von 5,0 nicht unterschritten wird. Bei niedrigeren p_H-Werten werden die Viskositätsmessungen durch die anfangs erwähnten Denaturierungserscheinungen stark gestört. Bei mit 2 n NaCNS oder 2 n NaJ peptisierten Solen macht sich schon bei p_H 5,0 eine Denaturierung bemerkbar. Bestimmt man die Lösungsstabilität der mit Elektrolyten bereiteten Edestinsole gegen Wasserzusatz, so beobachtet man bei Abnahme des Säuregrades von p_H 7,0 auf 5,0 eine immer stärker werdende Verschiebung des Peptisationsbereiches nach den höheren Salzkonzentrationen hin. Es nimmt also die Peptisierbarkeit des Edestins durch konzentrierte Salzlösungen im sauren Medium auch unterhalb des I. P. ab. Keineswegs liegt im I. P. ein Minimum an Peptisierbarkeit durch Salzlösungen vor, weshalb alle Bestimmungen des I. P. die auf der Feststellung einer minimalen „Löslichkeit“ von Edestin durch konzentrierte Salzlösungen beruhen, unrichtig sind.

Es wird erörtert, ob das mit Salzlösungen peptisierte Edestin als Komplexkoazervat (Bungenberg de Jong, Dekker) vorliegt und demzufolge aus zwei oder mehr Arten kolloider Teilchen besteht. Gegen eine solche Mutmaßung spricht jedoch die Beobachtung, daß die für die Peptisation benötigte Salzmenge im p_H -Gebiet 5—8 nach der sauren Seite steigt und nur nach der alkalischen Seite hin abnimmt, während die für die Aufhebung einer Komplexkoazervation erforderliche Elektrolytmenge sowohl nach der sauren wie nach der alkalischen Seite hin abnehmen müßte. Sch.

Holwerda, K., **Kolloidchemische Untersuchungen über Edestin. II.** (Biochem. Z. 282, 317, 1935.)

Zum Studium des Peptisierungsprozesses von Edestin durch Salzlösungen werden quantitative Untersuchungen der nach Zufügen von Wasser zu den elektrolythaltigen Solen ausgefallten Koazervate angestellt. Es wird der Feuchtigkeitsgehalt und der Salzgehalt in den Koazervaten und der Eiweiß- und Salzgehalt in der Gleichgewichtsflüssigkeit bestimmt. In den mit NaCl hergestellten Solen wird gefunden, daß die Menge der Solvatflüssigkeit in den Koazervaten um so mehr abnimmt, je geringer die Salzkonzentration der Gleichgewichtsflüssigkeit und je mehr Eiweiß gefällt wird. Koazervate mit gleichem Eiweißgehalt enthalten trotz wechselnder Salzkonzentration und trotz Ausfällung bei verschiedenem p_H stets die gleiche Menge Solvatflüssigkeit. Demnach steht die Peptisierung des Edestins nicht im direkten Zusammenhang mit der durch die adsorbierten Ionen zugefügten Menge von Hydrationswasser. Für 1 g Edestin in einer NaCl-Lösung wird eine mitgeführte Flüssigkeitsmenge von 0,79 g gefunden. Dieser Wert stimmt mit der aus dem Viskositätsvolumen nach der Einsteinschen Formel errechneten Zahl recht gut überein.

Wie nun weiter aus der analytischen Untersuchung der mit Wasser ausgefallten Koazervate aus Edestinsolen mit NaCl, NaJ, NaCNS, Na₂SO₄ und Li₂SO₄ hervorgeht, findet bei der Peptisation eine positive Adsorption der Salze statt. Bei dieser Adsorption im Peptisationsbereich lassen sich für einwertige Anionen und Kationen Reihen aufstellen, die im allgemeinen mit den Viskositätslinien der Edestinsole bei Gegenwart der entsprechenden Ionen parallel laufen. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen den verschiedenen Einflüssen der Ionen (nach der lyotropen Reihe) auf den Peptisierungsprozeß und dem Grad ihrer Adsorption. Für eine allgemeine Erklärung des Peptisierungsvorganges sind diese Einflüsse aber nur von sekundärer Bedeutung, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht.

Untersucht man die Zusammensetzung von Ausflockungen bei Salzkonzentrationen, die niedriger sind als die des Peptisationsbereiches, so findet man, daß die Adsorption stärker positiv wird. Wird aber die Salzkonzentration bis in das Gebiet einer beginnenden Aussalzung erhöht, wobei ein Viskositätsmaximum überschritten wird, so wird die Adsorption der Elektrolyte im Niederschlag negativ. Dieser Fall tritt bei Na₂SO₄, aber auch bei NaCl bei genügend saurer Reaktion auf. Beim Viskositätsmaximum scheint die Salzkonzentration der Solvatflüssigkeit und die der Gleichgewichtsflüssigkeit ziemlich gleich zu sein. Das Sinken der Viskosität zu beiden Seiten des Maximums kann aus der Art der Adsorption erklärt werden. Man kann annehmen, daß im Maximum das Viskositätsvolumen am größten ist, da die Grenzflächenspannung in diesem Punkt ein Minimum erreicht. Bei zunehmen-

der Grenzflächenspannung auf beiden Seiten des Maximums wird das Viskositätsvolumen immer geringer. Diese Erscheinung steht im Zusammenhang mit einer Abnahme der intermizellaren Kohäsionskräfte des Edestins, die zu einer Auflockerung von Kittstellen führt. Unter Heranziehung einer solchen Vorstellung lassen sich die Erscheinungen bei der Entmischung von mit Elektrolytlösungen peptisiertem Edestin auf Wasserzusatz am besten dadurch erklären, daß man die Edestinsole als gelatinierende Systeme auffaßt. Auch beim Aussalzen des Edestins ist das Auftreten von intermizellaren Kohäsionskräften sehr wahrscheinlich. In beiden Fällen werden diese Kräfte durch eine Erhöhung der Grenzflächenspannung, die schließlich zu einer Ausflockung des Sols führt, verstärkt. Bei einer bestimmten minimalen Grenzflächenspannung werden dagegen die Kohäsionskräfte durch die Wärmebewegung der Mizellen überwunden und es tritt eine Peptisierung ein. Es wird gezeigt, daß die Peptisierung durch Temperaturerhöhung gefördert wird. Wäre die Hydratation oder das von adsorbierten Ionen mitgeführte Hydrationswasser von dominierendem Einfluß auf die Peptisierung, so müßte dieselbe bei Temperaturerhöhung fraglos abnehmen. Auch hieraus geht hervor, daß der Prozeß der Peptisierung von Edestinsolen in erster Linie auf einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung beruht, der gegenüber die solvatisierende Funktion der hinzugefügten Elektrolytlösung mehr in den Hintergrund tritt. Sch.

Holwerda, K., **Kolloidchemische Untersuchungen über Edestin. III. Einflüsse kapillarelektrischer Art bei der Peptisierung von Edestin durch Elektrolytlösungen.** (Biochem. Z. 283, 253, 1936.)

Die Peptisation des Edestins durch verdünnte Salzsäure beginnt bei 20° bei p_H 5,2, wobei 26 Proz. Edestin peptisiert werden. Durch stärkere HCl-Konzentrationen werden größere Mengen Edestin peptisiert, z. B. bei p_H 3,9 64 Proz. Da bei beginnender Peptisation die Anionenkonzentration nur 0,002 bis 0,004 n ist, kann der bei 5,2 gelegene Anfangspunkt der Peptisierung durch andere starke Säuren nur wenig von diesem p_H abweichen. Dagegen treten bei höheren Säurestufen deutliche Anioneneffekte bei der Peptisation zutage. Es zeigt sich, daß im p_H -Bereich 4,8—3,9 die salzsauren Edestinsole durch einwertige Neutralsalze wie NaCl, NaJ und NaCNS in dieser Reihenfolge in zunehmendem Maße ausgeflockt werden. Die elektrokapillare Wirkung der einwertigen Neutralsalze wird durch zweiwertige Neutralsalze wie Na₂SO₄, entsprechend der Regel von Schulze-Hardy, wesentlich übertroffen. Der elektroviskose Effekt dieser Salze im obigen p_H -Bereich läuft mit der elektrokapillaren Wirkung parallel, d. h. Na₂SO₄, das den kleinsten Flockungswert hat, ruft die größte Verminderung des elektroviskosen Effektes hervor. Entsprechend ist auch der Einfluß von NaJ und NaCNS auf die Viskosität von salzsaurem Edestinsol erheblich größer als der von NaCl.

Durch verdünnte NaOH wird bei 20° eine beginnende Peptisation des Edestins bei p_H 8,0 beobachtet. Die Stabilität dieser alkalischen Sole wird in erster Linie durch die Valenz des Kations bedingt. Gegenüber Elektrolyten ist sie im allgemeinen größer als die der sauren Edestinsole. Ein besonders charakteristischer Unterschied zwischen alkalischen und salzsauren Edestinsolen besteht darin, daß die lyotrope Reihenfolge der Anionen bei der Flockung durch Elektrolyte bei alkalischer Reaktion gerade

umgekehrt ist wie bei saurer. Es ist z. B. die Stabilität der alkalischen Sole gegen NaJ größer als gegen NaCl.

Es wird ein Stabilitätsschema der Edestinsole bei verschiedenem p_H und bei steigenden NaCl-Konzentrationen angegeben. Dasselbe zeigt, daß die Ausflockung eines alkalischen Edestinsols von einem p_H , das etwas über 8,0 liegt, durch NaCl bei Erhöhung der NaCl-Konzentration eine erneute Peptisierung erfährt. Die letztere gewinnt bei höherem p_H soweit die Oberhand, daß bei p_H über 8,45 keine Flockung durch NaCl mehr auftritt. Bei einem p_H zwischen 8,0 und 5,5 tritt nur Peptisierung bei größeren NaCl-Konzentrationen auf, wobei die Konzentration mit zunehmender Azidität bis zu einem bestimmten Grenzwert ansteigt. Im Bereich sehr hoher Salzkonzentrationen erfolgt bei genügend saurer Reaktion Ausflockung. Bei p_H 5,0 tritt bei niederen NaCl-Konzentrationen Ausflockung ein, bei etwa 1300 Milliäqu. NaCl erfolgt Peptisation und an diese schließt sich bei noch höherer NaCl-Konzentration der Aussalzbereich an. Bei einem p_H unter 4,4 liegt das Eiweiß in einer denaturierten Form vor. Hier ist die Stabilität gegen NaCl anfangs gering und nimmt erst mit zunehmendem p_H zu.

Die Verschiebung des Peptisationsbereiches nach höheren Salzkonzentrationen auf der sauren Seite des isoelektrischen Punktes kann einem Autokomplexcharakter der sauren Edestinsole zugeschrieben werden. Dagegen kann die Neutralsalzlöslichkeit des Edestins nicht allein durch die Aufhebung oder Verminderung einer Autokomplexwirkung erklärt werden. Die hierbei benötigten relativ hohen Salzkonzentrationen machen es unwahrscheinlich, daß die Peptisation allein durch Aufhebung eines Ladungsgegensatzes herbeigeführt werden kann. Auf der alkalischen Seite des I. P. scheint zwar, insbesondere infolge des Auftretens eines Instabilitätsbereiches bei bestimmter NaCl-Konzentration bei p_H 8,3—8,5 eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Komplexkoazervation zu bestehen, bei der die effektive Anziehung der Teilchen bei gewissen Elektrolytkonzentrationen einen Maximalwert erreicht. Zutreffender erscheint es jedoch, diese Erscheinung dadurch zu erklären, daß durch Hinzufügen von Elektrolyt zunächst ein kapillarelektischer Einfluß auf die Ladungszentren ausgeübt wird, und daß bei mehr Elektrolyt eine spezielle Peptisationswirkung der Neutralsalze auftritt, wie sie im zweiten Teil dieser Abhandlung erörtert wurde. Sch.

Holwerda, K., **Aussalzen und Peptisieren von Edestin durch Mischungen zweier Salzlösungen.** (Biochem. Z. 283, 280, 1936.)

Um den Einfluß von NaCl, NaJ und NaCNS auf das Aussalzen von Edestin durch Na_2SO_4 zu untersuchen, wurde ein mit Na_2SO_4 bereitetes Standard-Edestinol zunächst mit verschiedenen Konzentrationen Na_2SO_4 unter Einhaltung gleicher Volumenverhältnisse im Thermostaten auf 25° gebracht und derjenige Punkt bestimmt, bei welchem nach 2 Minuten noch gerade keine Opaleszenz auftritt. Sodann wird festgestellt, welche Na_2SO_4 -Konzentrationen bei gleichzeitiger Anwesenheit steigender Mengen der erwähnten Salze zur Erreichung des Trübungspunktes erforderlich sind. Wie sich ergibt, wird das Aussalzen von nicht zu geringen Konzentrationen NaJ und NaCNS gehemmt. Kleine Mengen von NaCNS und desgleichen sehr kleine Mengen von NaJ wirken jedoch aussalzungsfördernd auf Na_2SO_4 . NaCl zeigt, obgleich es allein peptisierend auf Edestin wirkt, einen geringen aussalzenden Einfluß neben Na_2SO_4 , der bei höheren

Salzkonzentrationen etwas zunimmt. Die Analyse von Niederschlag und überstehender Flüssigkeit führt zu dem Ergebnis, daß die NaCl-Konzentration von Solvat- und Gleichgewichtsflüssigkeit nahezu gleich sind. Da die in diesem Falle angewandte Konzentration von 1 n NaCl nach früheren Versuchen ohne die Anwesenheit anderer Salze eine schwach positive NaCl-Adsorption ergibt, so scheint diese durch das vorhandene Na_2SO_4 zurückgedrängt zu werden. Bei höheren NaCl-Konzentrationen und relativ geringer Na_2SO_4 -Konzentration ist die NaCl-Adsorption ebenfalls weder positiv noch negativ, die an sich negative Adsorption von Na_2SO_4 wird jedoch durch das hinzugefügte NaCl noch stärker negativ.

Wie weitere Versuche zeigen, wird die Adsorption des Na_2SO_4 von NaJ und NaCNS noch weit stärker beeinflusst, als es bei NaCl der Fall ist. Die Analyse von Solvat- und Gleichgewichtsflüssigkeit zeigt bei dem Beispiel von Na_2SO_4 mit minimalen NaJ-Mengen, die dem anfangs erwähnten Optimum an aussalzungsfördernder Wirkung entsprechen, daß die Adsorption des Na_2SO_4 durch relativ geringe NaJ-Konzentrationen nach der negativen Seite verschoben wird, während die NaJ-Adsorption stark positiv ist. Aus einer abschließenden Untersuchung über diesen Gegenstand, bei der eine etwas höhere NaJ-Konzentration und vergleichsweise eine mit ihr übereinstimmende NaCl-Konzentration zusammen mit Na_2SO_4 angewandt wird, geht einwandfrei hervor, daß NaCl bei dieser verhältnismäßig kleinen Konzentration noch relativ stark positiv adsorbiert wird, daß aber die Adsorption für das NaJ sehr viel größer ist. Im Einklang hiermit ist auch eine wesentlich stärkere Verschiebung der Na_2SO_4 -Adsorption durch NaJ als durch NaCl zu beobachten.

Auf Grund dieser Untersuchungen kann geschlossen werden, daß die bei kleinen Konzentrationen von NaJ und NaCNS auftretenden Unregelmäßigkeiten beim Aussalzen des Edestins durch Na_2SO_4 , die übrigens auch von Büchner und Postma (Biochem. Z. 283, 253, 1936) bei Gelatine beobachtet wurden, auf die starke Verdrängung des adsorbierten Na_2SO_4 von der Oberfläche der Edestinteilchen zurückzuführen ist. Ihr zufolge wird die Grenzflächenspannung in dem in Frage kommenden Konzentrationsbereich der beiden Salze erhöht, während bei höheren Konzentrationen der direkte Einfluß von NaJ und NaCNS auf die Grenzflächenspannung die Oberhand gewinnt und sie herabsetzt.

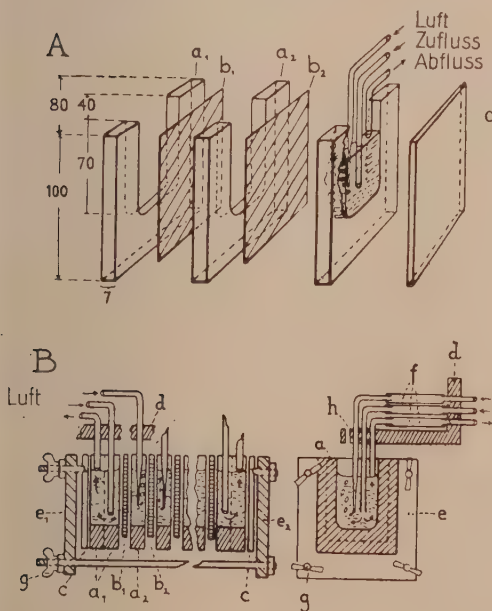
In entsprechender Weise wie beim Aussalzen mit Mischungen zweier Salze werden nun die Trübungspunkte bestimmt, die bei Wasserzusatz zu Edestinsolen auftreten, die Na_2SO_4 und wechselnde Mengen NaCl, NaJ und NaCNS enthalten. In diesem Falle tritt ein rein additiver Effekt der Salze in bezug auf das Ausmaß der Peptisierung zutage. Auch bei geringen Konzentrationen des NaJ und NaCNS treten keine Abweichungen bei der Peptisierung auf. Die Adsorption ist in allen diesen Fällen positiv.

Im Gegensatz hierzu steht die antagonistische Wirkung, die KF bei der Peptisierung von Edestin durch eine NaCl-Lösung ausübt. Wie sich zeigt, wird nämlich der Flockungspunkt eines mit NaCl peptisierten Edestinsols bei Zusatz von KF nach höheren Salzkonzentrationen verschoben. In Übereinstimmung hiermit wird eine negative Adsorption von F' an Edestin gefunden. Sch.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Teorell, T., **Eine Methode zum Studium der Bedingungen in Diffusionsschichten.** (J. biol. Chem. 113, 735, 1936.)

Die Diffusionskinetik unempfindlicher Systeme läßt sich am besten beobachten, wenn die Kammer, welche den zu untersuchenden Elektrolyten (oder Kolloidelektrolyten) enthält, durch zahlreiche Membranen unterteilt ist. Die Diffusionskurve verläuft unter gleichen Neigungen, wenn man jeweils einen mit Wasser gefüllten Zwischenraum einschaltet. Dieser Gedanke liegt dem in der Abb. gezeigten Apparat zugrunde. In „A“ sind die Einzelteile auseinander gezogen. In „B“ bedeuten: „a“ Gummidichtungen, „b“ die porösen Membranen, die ganz beliebiger Natur sein können (Zellulosederivate oder keramische Filter), „c“ Glasplatten, „d“ und „e“ Bakelitgestellteile, „f“ Gummischläuche, „g“ Flügelschrauben, „h“ Löcher zur Einführung der Elektroden. Der Umlauf der Spülflüssigkeit wird durch eine Wasserstrahl-Umlaufpumpe besorgt (siehe „A“ bei „Zufluß“ und „Abfluß“). Die Rührung erfolgt durch Luftblasen (siehe „Luft“). Die Dicke der Membranen



muß 0,2 mm übersteigen, weil sonst eine Störung durch Adsorption der durch Rührung nicht erfassbaren Grenzfläche erfolgt. Bei größeren Membranstärken tritt diese Störung nicht auf. Der Apparat dient sowohl für Untersuchung des stationären Zustandes wie für kinetische Diffusionsmessungen, für reine Diffusion wie für Elektrophorese mit Elektrodialyse. (Ann. d. Ref.: Teorell verwendet den Apparat für die elektrophoretische Aufspaltung von Eiweißlöslen. Er ist zum Patent angemeldet.) Pr.

Tiemeyer, R., **Über den Ablauf polymorpher Umwandlungen bei Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 .** (Z. Kristallogr. A. 97, 386, 1937.)

Es sind hier 6 Modifikationen beschrieben worden. Alle Umwandlungen, die sich im Stabilitätsbereich abspielen, sind stets derart, daß der Übergang einer Modifikation in die andere mit einem polykristallinen Zerfall verbunden ist. Nach der Umwandlung liegt das Material in einer Form vor, die es unter geeigneten Bedingungen zur Rekristallisation befähigt.

Es lassen sich unterscheiden:

1. Umschlagbedingte Rekristallisation mit großer Keimzahl, so daß geringe Korngrößen auftreten.

2. Keimarme Rekristallisation mit momentaner Bildung eines Einkristalls mit mehr oder weniger ausgeprägtem Mosaikcharakter.

Der Eintritt in das metastabile Gebiet wirkt sich als eine starke innere Verspannung des Gitters aus. Diese kann zu einer starken Rekristallisationsfähigkeit führen.

Es ist nicht unmöglich, daß man diese Beobachtungen über die Zusammenhänge im metastabilen Gebiet verallgemeinern kann. R. E. Lg.

Kräusel, R., **Versteinerte Wälder.** (Natur u. Volk 67, 611, 1937.)

Meist ist das Holz durch SiO_2 ersetzt, häufig unter Erhaltung der feineren Struktur. Kräusel bezweifelt die Annahme von Sterzel, daß die Versteinierung erfolgte, als die Bäume noch lebten. Auch Ersatz durch CaCO_3 , Dolomit, FeS_2 , FeCO_3 und durch Zeolithe kommt vor. Der Versteinervorgang ist noch ungeklärt. R. E. Lg.

Morey, G. W., und E. Ingerson, **Die pneumatolytische und hydrothermale Änderung und Synthese von Silikaten.** (Econ. Geol. 32, 607, 1937.)

Eine Übersicht über 155 Stellen aus dem Schrifttum. Auch über die Opal-Synthese findet sich manches. Schon 1855 hat O. Maschke mit solcher begonnen. — Auch die Flüchtigkeit der SiO_2 mit Wasser im überkritischen Zustand ist behandelt. R. E. Lg.

Hanel, H., **Versuch zur Feststellung der Flugfähigkeit von Gesteinsstäuben.** (Schlägel Eisen 35, 147, 1937.)

Der oben genannte Verfasser berichtet über zwei Methoden zur Prüfung der Flugfähigkeit von Gesteinsstäuben.

1. Die Gesteinsstaubprobe wird auf einer Schranke im ausziehenden Wetterstrom einen Monat gelagert, durch Anblasen mit dem Mund als Staubwolke fortgeweht.

2. Bei dem zweiten Prüfverfahren wird der Gesteinsstaub auf einer offenen Schale in einem luftdicht abgeschlossenen Gefäß über Wasser für 7 Tage gelagert. Kann der Gesteinsstaub jetzt noch durch leichtes Anblasen mit dem Mund als Staubwolke fortgeweht werden, so genügt dieser Gesteinsstaub den gesetzlichen Anforderungen.

Um Fehler, die in dieser Methode liegen, auszuschalten, berichtet der Verfasser darüber, wie man die Gesteinsstäube mit einem bestimmten Luftstrom in einem Blasrohr anblasen kann. Es werden drei verschiedene Prüfverfahren beschrieben, die es gestatten, die Flugfähigkeit des Gesteinsstaubes zu beurteilen. Als Maß der Flugfähigkeit des Gesteinsstaubes gilt das Produkt Kraft $\times$ Weg, das bei der Beförderung des Gesteinsstaubes als Arbeit aufgewandt worden ist.

Je größer die Summe des oben genannten Produktes mehrerer Bestimmungen eines Staubes in gcm ist, um so besser ist seine Flugfähigkeit.

Die Versuche haben ergeben, daß es für die Flugfähigkeit eines Gesteinsstaubes nicht nur auf die Feinheit allein ankommt, sondern daß dem Wassergehalt, dem spez. Gewicht und der verschiedenen geometrischen Form der Stäube eine wesentliche Rolle für die Flugfähigkeit zukommt. Legel.

Grabar, P., und S. Nikitine, **Über den Porendurchmesser der zur Ultrafiltration gebrauchten Kolloidmembranen.** (J. Chim. physique 33, 721, 1936.)

Vor einigen Jahren hatte Erbe (Kolloid-Z. 63, 277, 1933) eine Methode beschrieben, um die Größenverteilung der Poren innerhalb eines Filters oder Ultrafilters zu messen und Pisa (Kolloid-Z. 63, 139, 1933) hatte nach dieser Methode tierische und künstliche Membranen geprüft. Die Verf. benutzten die gleiche Methode; sie konnten dabei das Verfahren der Auswertung der Messungen etwas bequemer gestalten.

Sie benutzten neben dem Flüssigkeitspaar Wasser-Isobutanol (nach Bechhold) zweiphasige Mischungen aus den drei Komponenten Wasser, Isobutanol und Methanol, wobei sich beim Volumenverhältnis 4:5:1 die Grenzflächenspannung zu 0,8 dyn/cm und bei 25:15:7 zu 0,35 dyn/cm ergab.

Die wichtigsten Ergebnisse: a) Die nach der Methode von Elford hergestellten Ultrafiltermembranen zeigten eine beträchtliche Dispersion der Porenweiten, die Differenz zwischen der Weite der größten und der der kleinsten Poren innerhalb einer Membran war ungefähr gleich der „mittleren Porenweite“ (letztere wird gemessen durch Bestimmung der Durchflußgeschwindigkeit von Wasser und ist nicht identisch mit der wahren mittleren Porenweite). Membranen aus der gleichen Herstellungsserie waren weitgehend identisch. Sehr engporige Membranen zeigten mehrere Maxima in ihrer Porenzahl-Porenweite-Kurve (z. B. bei 10, 13 und 16 μ), weitporigere Membranen hatten nur ein Maximum entweder bei 30–35 μ oder bei 100 bis 110 μ . Diese Verhältnisse müssen mit der inneren Struktur der Membranen zusammenhängen. b) Ähnlich verhielten sich Membranfilter und Ultrafeinfilter deutschen Ursprungs sowie denitrierte Elfordfilter, hier ist die Zahl der Versuche zur richtigen Beurteilung zu gering. Erbe.

Grabar, P., und J.-A. de Loureiro, **Die mikroskopische Struktur der Kolloidium-Ultrafilter von abgestufter Porosität.** (J. Chim. physique 33, 815, 1936.)

Die Struktur von Ultrafiltern aus Nitrozellulose („Gradocol“-Membranen nach Elford) läßt sich durch mikroskopische Betrachtung von Mikrotomschnitten studieren. Die weitporigen („mittlerer Porendurchmesser“ $\geq 100 \mu$) bestehen aus Körnern, die zu Trauben — vereinzelt auch Schnüren — angeordnet sind. Sie nehmen ebenso wie die von ihnen gebildeten völlig unregelmäßigen Zwischenräume mit abnehmendem „mittleren Porendurchmesser“ (vgl. vorst. Ref.) an Größe ab. Die Struktur der engeren Filter ist im Mikroskop nicht mehr auflösbar, dagegen zeigen diese im Gegensatz zu den weiteren eine leichte Doppelbrechung.

Die Annahme von kreiszylindrischen und senkrecht durch die Membran laufenden „Poren“ ist also nur ein stark idealisiertes Abbild der wirklichen Verhältnisse; sie ist jedoch für rechnerische Zwecke durchaus angebracht. Erbe.

Griffin, H. K., und H. H. Storch, **Apparat für genaue Plastizitätsmessungen bei hohen Temperaturen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9, 280, 1937.)

Angaben über die Plastizität von Kohle. Beschreibung eines für entsprechende Messungen geeigneten Apparates. Messungen an Kohlen aus Pittsburgh ergeben, daß die wirklich plastischen Eigenschaften dieser Kohlen nur ganz kurze Zeit andauern, z. B. etwa 1 Min. bei 460°. Deformationsmessungen in Abhängigkeit von der Belastung konnten bei 410° ausgeführt werden. Aus den Messungen geht hervor, daß diese Deformationen eher elastischer als plastischer Natur sind. Bei einer besonderen Pittsburgher Kohle, die bei 120° geprüft wurde, wurde gefunden, daß diese ein öliges Bitumen enthaltende Kohle ein wahrhaft plastisches Material darstellt. Pr.

Thurston, R. R., und C. E. Cummings, **Eine verbesserte Maschine zur Messung der Duktilität bituminöser Stoffe.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9, 286, 1937.)

Beschreibung einer Maschine der Texas Co. in Beacon, N.Y., welche zur Ausführung von Messungen nach der A.S.T.M.-Methode D 113–35 geeignet ist. Pr.

Clarke, B. L., und H. W. Hermance, **Papier als Unterlage für analytische Reaktionen. I. Verbesserung der Technik von Tüpfelproben.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9, 292, 1937.)

Eine Mikrobürette von 0,05 ccm Inhalt, geteilt in 0,001 ccm, ist an einem drehbaren Brett so angeordnet, daß die Horizontale oder ein beliebiger anderer Winkel eingestellt werden kann. Die Spitze der Bürette berührt das für die Tüpfelprobe über einem Loch eingespannte Filterpapier (Whatman, Nr. 1). Ein einzelner Tropfen von etwa 0,005 ccm breitet sich über einen Durchmesser von etwa 10 mm aus. Die Methodik gestattet die genaue Beherrschung der Ausflußgeschwindigkeit der Prüflösung auf das Papier. Diese Fließgeschwindigkeit darf nicht größer sein als die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie kann je nach der Neigung der Bürette zwischen 10^{-3} cm/Sek. und $5 \cdot 10^{-5}$ cm/Sek. liegen. Papier bietet den Vorzug, daß verhältnismäßig schwer lösliche Reagenzien von ihm aufgenommen werden und so die Fließgeschwindigkeit infolge der Kapillarität des Papiers sich genau kontrollieren läßt. Pr.

Atkinson, R. G., R. E. Brewer und J. D. Davis, **Eine Charakteristik der Plastizität der Kohle.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 29, 840, 1937.)

Beim Erhitzen von Kohle unter Luftausschluß schmilzt ein Teil der Kohlebestandteile, andere Teile bilden unter Zersetzung flüssige Produkte. Bei genügender Menge dieser Flüssigkeiten dispergieren sie die festen kolloiden Teilchen der Kohle und bilden ein Organosol, das man meist als den plastischen Zustand der Kohle bezeichnet. Erhitzt man lange, ehe der plastische Zustand erreicht wird, so zersetzt sich das flüssigkeitsbildende Material derart, daß innerhalb des plastischen Temperaturbereichs nicht genügend Flüssigkeit vorhanden ist, um die Feststoffe zu dispergieren. Wird der Bereich unterhalb der plastischen Temperatur durch rasches Aufheizen schnell durchlaufen, so steigt die Menge der flüssigen Anteile, wodurch die Solvation begünstigt wird. Deshalb werden einige Kohlen besseren Koks bilden, wenn man sie rasch erhitzt, als wenn man sie dem normalen Ver-

kokungsprozeß unterwirft. Plastometermessungen ergeben, daß durch Verlängerung der Heizdauer im plastischen Bereich die Qualität des Koks aus einer gegebenen Kohle verschlechtert wird. Die Bildung des plastischen Bereichs, also des kolloiden Kohlesols, ist ein empfindlicher Vorgang und beruht vor allem auf der gründlichen Dispersionsbildung der Kohlebestandteile. Pr.

Fielding, J. H., **Zurückspringen beim Aufschlag („impact resilience“) bei der Prüfung von Kanaluß.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 880, 1937.)

Dieser empirische Test gestattet die laufende Bewertung der Kanalußsorten, die für die Kautschukmischungen verwendet werden. Durch Einhalten gleichmäßiger Testbefunde kann man eine Gleichmäßigkeit des Rußes gewährleisten. Pr.

Hickman, K. C. D., **Molekulardestillation. Apparat und Methoden.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 968, 1937.)

Beschreibung eines kontinuierlichen Apparates für die Molekulardestillation, wie er bei der Eastman Kodak Co. verwendet wird. Das Prinzip der Molekulardestillation beruht darauf, daß eine gleichmäßige Oberflächenverdampfung im Hochvakuum bei 10^{-4} mm Hg vor sich geht, ohne daß Sieden eintritt, wobei außerdem der Abstand zwischen der Heizfläche und der Kühlfläche kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Moleküle. Bei dem von Waterman vorgeschlagenen kontinuierlichen Verfahren fließt das vorher entgaste Destillans mit gleichförmiger Geschwindigkeit längs der vertikal gestellten Heizfläche; der Rückstand tropft unten ab, während das an der konzentrisch parallelen Kühlfläche ablaufende Destillat für sich gesammelt wird. In dem Apparat von Hickman wird außerdem der Rückstand automatisch umgepumpt und kommt immer wieder von dem Aufheizegefaß aus nach oben auf das obere Ende des Heizrohres zurück. Verschiedene Fraktionen lassen sich dadurch gewinnen, daß man bei einer möglichst niedrigen Temperatur so lange arbeitet, bis kein Destillat mehr auftritt, und dann den Versuch mit stufenweise erhöhter Temperatur des Heizrohres fortsetzt. Sehr empfindliche Öle und dergleichen lassen sich auf diesem Wege unzersetzt fraktionieren und aus entsprechenden natürlichen Ölen kann man z. B. die Vitamine durch Molekulardestillation in benachbarten Fraktionen anreichern. Weitere Einzelheiten im Original. Pr.

Rossmann, E., **Vereinfachte Prüfmethode für Anstrichfilme.** (Angew. Chem. 50, 854, 1937.)

Angabe neuer Methoden für die Messung der Bruchdehnung, der elastischen Kratzhärte, der Wasserempfindlichkeit und der Schichtdicke. Pr.

VI. Biochemie und Medizin.

Marklund, G., **Vergleichende Permeabilitätsstudien an pflanzlichen Protoplasten.** (Acta bot. Fennica 18, 6, 1936.)

Die zahlreichen grenzplasmolytischen Versuche führen durchgängig zu einer Bestätigung der Lipidfiltertheorie (Sonderstellung von Melosira, wichtiger Einfluß des Zellalters bei Elodea und Taraxacum). —r.

Hoffmann, C., **Permeabilitäts-Untersuchungen an der Grünalge Chaetomorpha aerea.** (Kieler Meeresforsch. 1, 125, 1936.)

Bei den nach einer modifizierten plasmolytischen Methode ermittelten Permeabilitätskoeffizienten für 25 Anelektrolyte ergibt sich für wenig oder nicht lipidlösliche Stoffe die Abhängigkeit von der Molekülgröße, für alle andern Stoffe eine sichere Beziehung zu Löslichkeitseigenschaften; durch die Zellwand abgetöteter Zellen dringen Stoffe nach dem Ultrafilterprinzip ein (Weite der Poren geringer als bei Beggiatoa, größer als bei Chara und Rhoeo). Bemerkenswert sind hier mitgeteilte Befunde, die auf eine Permeabilitätsherabsetzung unter dem Einfluß der eindringenden Stoffe hinzuweisen scheinen. —r.

Frey-Wyssling, A., **Über die optische Unterscheidung der verschiedenen Zellulosearten.** (Mikrochemie, Molisch-Festschr., S. 106, 1936.)

Bei der mikrochemisch kaum von nativer Zellulose unterscheidbaren Hydratzellulose (Kunstseide, merzerisierte Naturfaser) ist infolge Rückganges des größeren und des kleineren Brechungsindex n_a und n_e die Doppelbrechung geringer, d. h. wenn n_a wie bei Ramie vor bzw. nach Hydratisierung bei 1,60 bzw. 1,58 liegt, ist bei Einbettung in Anilin, Nelkenöl/Amylalkohol oder Chinolin/Glyzerin sofort zu erkennen, wie beim Heben des Mikroskoptubus die Becke'sche Linie bei nativer Zellulose in die Faser, bei hydratisierter aus ihr heraus wandert. Bei andern Objekten wie bei Hydro- oder Oxyzellulose sind Einbettungsflüssigkeiten anderer Brechungsindizes ähnlich zu verwenden, während das Verfahren bei Veresterung des Materials versagt. —r.

Höfler, K., **Permeabilitätsunterschiede in verschiedenen Geweben einer Pflanze und ihre vermutlichen chemischen Ursachen.** (Mikrochemie, Molisch-Festschr., S. 224, 1936.)

Der bei Festlegung der spezifischen Permeabilitätsreihen neben dem Glycerintypus unterschiedene Harnstofftyp findet sich bei Gentiana Sturmiiana neben letzterem, wenn die Blütenkronoberhaut mit der des Stengels verglichen wird, die sich bei etwas höherer Allgemeinpermeabilität durch besondere Bevorzugung der Amidverbindungen auszeichnet; zur Erklärung dieser und ähnlicher Differenzierungen bei andern krautigen Pflanzen wird ein mehr saurer Charakter der Grenzschichtlipide bei den Stengelzellen angenommen (vgl. auch den Vortrag in Ber. dtsh. bot. Ges., Gen.-Vers.-H., S. 133, 1937). —r.

Weber, F., **Doppelbrechung und Grana der Chloroplasten.** (Mikrochemie, Molisch-Festschr., S. 447, 1937.)

Die großen Chloroplasten von Polygonatum officinale zeigen zwischen gekreuzten Nikols nicht nur grüne, sondern auch rote Polarisationsfarbe. Die Befunde der anisotropen Elemente in Flächen- und Profilstellung entsprechen der Annahme periph gelagerter, scheibenförmiger, chlorophyllhaltiger Grana (E. Heitz). Aus Chloroplasten hervorgegangene Funckia-Chromoplasten haben anisotrope gelbe Grana, während die Doppelbrechung der Leukoplasten sonst unsicher ist. —r.

Collander, R., **Über die Kationelektion der höheren Pflanzen.** (Ber. dtsh. bot. Ges. 55, 74, 1937.)

Bei Vergleich einer großen Zahl systematisch höherer Pflanzen werden K, Rb und Cs als die eine,

Ca, Sr und das etwas abweichende Mg als die andere der beiden Gruppen ermittelt, denen die Aufnehmbarkeit von Li, Na und Mn weder unter sich, noch im Vergleich mit einer jener Gruppen entspricht. Im einzelnen ist die Elektivität der aufnehmenden Wurzeln sehr viel geringer als bei Valonia (vielleicht infolge Einflusses der Saugkraft des verdunstenden Sprosses); der Einfluß der besonderen Kulturbedingungen wird noch nicht untersucht. —r.

Frey-Wyssling, A., **Über die submikroskopische Morphologie der Zellwände.** (Ber. dtsch. bot. Ges. 55, Gen.-Vers.-H., 119, 1937.)

Der Bericht handelt besonders von Form und Größe der intermizellaren Räume in den sekundären Wänden, dem Mechanismus des Streckungswachstums (trotz Strukturhaltung! — Lockerung der „Haftpunkte“) und der Frage der Wachseinslagerung (Einschieben mindestens einer Lage gleichzeitig lipo- und hydrophiler, also polarer Moleküle). —r.

Montfort, C., **Die Bedeutung der natürlichen Lichtfelder für die spezifische photochemische Wirkung bestimmter Strahlen.** (Jb. wiss. Bot. 84, 483, 1937.)

Trotz des für Chloroplasten im Grün gelegenen Absorptionsminimums findet sich ein ähnlicher Nutzeffekt wie bei roten Plastiden, die infolge ihres Phycoerythrin im Grün gerade optimalen Lichtgewinn haben; also bei der Photosynthese keine grundsätzlichen Abweichungen vom quantentheoretischen Verhalten nach Seybold. Neben Rotausnutzern (grüne, gelbbraune und braune Gewebe vom Xanthophylltypus) gibt es unter den Plastiden Blauausnutzer (braune Gewebe vom Fukosantypus). Andererseits bestehen bei den verschiedenen Assimilationsgeweben keine ausgeprägten Zusammenhänge zwischen spezifischer Wirksamkeit gewisser Strahlungsbereiche und dem Lichtfelde des Standortes. —r.

Ulmer, W., **Über den Jahresgang der Frosthärte einiger immergrüner Arten der alpinen Stufe, sowie der Zirbe und Fichte.** (Jb. wiss. Bot. 84, 553, 1937.)

Bei Vergleich der Jahreskurven verlaufen Frosthärte, osmotischer Wert und Zuckergehalt symbath, Wassergehalt antibath. Aus der starken Abnahme der Zellsaftkonzentration und Zuckermenge im Vergleich zur Wasserzunahme im Frühjahr folgt die Ausscheidung osmotisch wirksamer Substanzen (im Herbst umgekehrtes Verhalten); in manchen Fällen hat sich die Frosthärte als unabhängig von osmotischem Wert, Zucker- und Wassergehalt erwiesen. —r.

Seybold, A., und K. Egle, **Lichtfeld und Blattfarbstoffe I.** (Planta 26, 491, 1937.)

Bei Ausbildung der Blattfarbstoffe in Beziehung zu verschiedener Bestrahlung sind genetische, energetische und chromatische und vielleicht noch weitere Faktoren wirksam. Wenn die Chlorophylle a und b, Carotine und Xanthophylle nach der Adsorptionsmethode getrennt werden, so wächst das Verhältnis der beiden ersten in der Reihe: submerse Wasserpflanzen < Grün- < Blauschattenpfl. < Sonnenpfl. < emerse Wasserpfl., während das Verhältnis Xanthophyll/Carotin in der gleichen Reihe sinkt und die Summe der Anteile beider Gruppen einigermaßen konstant bleibt (bei niederen Pfl. allerdings einige Besonderheiten). —r.

Hirsch, G. C., und L. H. Bretschneider, **Der intraplasmatische Stoffwechsel in den Darmzellen von Ascaris lumbricoides II.** (Protoplasma 29, 9, 1937.)

Nach Entleerung der Darmzellen durch Hungern in Tyrode ohne Zucker ist mit Eisenzucker gefüttert worden; Versuche mit Vitalfarbstoffen, Osmiumsäure und Silbernitrat gehen damit einher. Für den Aufbau neuer Stoffe in der Zelle wird der Golgikörper wichtig. Seine aktive Grenzschicht (J. Hirschler's Apparatus externum) reduziert Osmiumsäure und Silbernitrat, adsorbiert bestimmte Vitalfarbstoffe und Eisen und trägt die adsorbierten Stoffe zu dem die synthetisierten Stoffe stapelnden Apparatus internum, der in der Endform (Granulum oder Vakuole) keine aktive Grenzphase mehr besitzt. —r.

Schulte, E., **Untersuchungen über das Auftreten von anomaler (negativer) Osmose im Pflanzenkörper.** (Protoplasma 29, 60, 1937.)

Plasmophytie von Wurzelhaarzellen (Lepidium sativum) kann durch sonst osmotisch wirksamen Rohrzucker (gegen 0,1 mol.) verhindert werden, muß also auf einem plötzlich einsetzenden Überdruck beruhen, der als anomale Osmose gedeutet wird; die Anionenabhängigkeit wird dabei berücksichtigt (Bestätigung von J. Loeb's „Schubwirkung“ der Anionen organischer gegenüber jenen anorganischen Säuren). Weiter mitgeteilte Befunde der Streckungsförderung von Pollenschläuchen, Hypokotylen, Wurzeln und Spirogyra-Zellen durch Säurelösungen bestimmter C_H zeigen, daß Zellen mit stark dehnbarer Wand den angenommenen negativen osmotischen Druck durch anomales Wachstum ausgleichen. — Eine der Wirkungen von Wuchsstoffen könnte die von ihnen hervorgerufene positive Aufladung der Zellhüllen sein, wodurch dann negative Osmosen zu einer Binnendrucksteigerung und weiterhin zu Zellstreckungen führen möchten. —r.

Bank, O., **Dehydratation, ein die reversible Entmischung der Kernkolloide bedingender Faktor.** (Protoplasma 29, 113, 1937.)

Bei Anwendung von 1 mol. $CaCl_2$ gelingt in besonderen Fällen die Entmischung durch Rhodanide, durch Anwendung von 0,1proz. Lösungen Anilin, Benzylalkohol, Ölsäure, Chloroform, Äther oder Azeton auch schon ohne jene Salze. Osmotische Wasserentziehung (erhöhte Molarität der den Farbstofflösungen zugefügten Salze) begünstigt die reversible Entmischung, die umgekehrt durch Deplasmolyse gehemmt wird. Der Vitalfärbung vorausgehende starke Plasmolyse ergibt vergrößerte Entmischungsformen. — Die reversible Entmischung der Kernkolloide, die übrigens durch Vitamin D verhindert wird, ist mit Bungenberg de Jong's Koazervation mindestens nahe verwandt. —r.

Huber, Br., **Hundert Jahre Siebröhrenforschung.** (Protoplasma 29, 132, 1937.)

In diesem historischen Überblick wird u. a. der Stand der Versuche zur Mechanik der Assimilatwanderung in den Siebröhren besprochen und unter Zusammenstellung auch der neuesten Literatur kritisch gezeigt, wie eine Entscheidung zwischen den beiden Hauptauffassungen, ob die Stoffe mit dem oder durch das Lösungsmittel (durch Konvektion bzw. durch diffusionsähnliche Vorgänge) wandern, und einigen hier angeführten vermittelnden Vorstellungen noch nicht getroffen werden kann, man

aber „vielleicht schon von der nächsten Zukunft ein experimentum crucis erwarten darf“. —r.

Fromherz, H., und J. Heiss, **Zur Kenntnis der oligodynamischen Wirkung des Silbers.** (Angew. Chem. 50, 679, 1937.)

Die Versuche ergaben einwandfrei, daß die oligodynamische Wirkung des Silbers von Ag-Ionen in einer Konzentration $> 2 \cdot 10^{-11}$ Mol/Lit. herrührt, einerlei ob die Ionen aus Silberverbindungen stammen oder über Lokalströme in Konzentrationsketten an oberflächlich oxydierten oder verunreinigten metallischen Silberstücken entstehen. Sämtliche Erscheinungen der Oligodynamie stehen mit den Versuchsergebnissen in Einklang. Pr.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Hovorka, F., und J. K. Anthony, **Elektrodenpotentiale. Ihr Einfluß auf die Korrosion von Legierungen und Metallen durch Schmiermittel.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 959, 1937.)

Elektrodenpotentiale zwischen verschiedenen Metallen, wie sie in Lagern und Wellen vorliegen, in verschiedenen Schmierölen werden gemessen. In ruhenden Prü fzellen stellen sie sich bei $> 110^\circ$, in gerührten Zellen bei $> 70^\circ$ ein. Bei 170° wurde gelegentlich 1,1 Volt gemessen. Manchmal tritt eine Umkehr der Polarisierung ein. Diese Verhältnisse werden mit der Korrosion in Beziehung gesetzt. Pr.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Killeffer, D. H., **Sandpapier wächst heran.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 849, 1937.)

Beschreibung der technischen Entwicklung. Beim Schleifmittel kommt es auf Härte, Größe und Teilchenform an. Angaben über Bindemittel und Arten der Unterlage. Pr.

d) Photographie.

Hartmann, J. H., **Verstärkerfolien, ihre Beurteilung und Eigenschaften.** (Fortschr. Geb. Röntgenstrahlen 43, 758, 1937.)

Auch hier wird bestätigt, daß bei Röntgenaufnahmen die Verstärkerwirkung mit wachsender Teilchengröße des CaWO_4 zunimmt, daß die Bildschärfe dabei aber abnimmt. — Neben diesen spielt aber auch die Dicke der Verstärkerschicht eine Rolle: Mit wachsender Schichtdicke wird die Schärfe schlechter.

Es wird ein optisches Verfahren angegeben, um die (bei Serienaufnahmen oft störende) Wirkung des Nachleuchtens des Schirms unschädlich zu machen. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Oldham, E. W., und J. G. Harrison jr., **Bestimmung freien Kohlenstoffs in Kautschukwaren.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9, 278, 1937.)

Am besten wird der vorher nicht extrahierte Kautschuk mit Salpetersäure zerstört, und es wird der freie Kohlenstoff mit einem asbestgefüllten Gooch-Tiegel abgesaugt; anschließend wird der Gewichtsverlust durch Verbrennen des Kohlenstoffs bestimmt. Korrekturen für Füllstoffe wie Kaolin usw. sind erforderlich. Pr.

Kemp, A. R., **Gereinigter Kautschuk für elektrische Isolation.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 29, 643, 1937.)

Wenn man Latex neunmal durch Zentrifugieren reinigt, so ist der daraus hergestellte Kautschuk aschefrei und stickstoffarm (0,056 Proz. Stickstoff entspr. 0,35 Proz. Protein). Es scheint, daß gelöste Substanzen eher als Proteine verantwortlich sind für die Aufnahme von Wasser durch Kautschuk. Nähere Angaben über das Reinigen von Kautschuk und über die Eigenschaften daraus hergestellter Mischungen werden mitgeteilt. Man kann z. B. Krepkautschuk in Ammoniak erwärmen; er vulkanisiert sich und altert in befriedigender Weise, besitzt eine geringe Feuchtigkeitsaufnahme und eine hohe dielektrische Festigkeit in Wasser. Pr.

Starkweather, H. W., und H. W. Walker, **Einfluß von Metalloxyden auf die Eigenschaften von Neopren.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 872, 1937.)

Für die Umbildung des plastischen zum unplastischen Neopren sind Zusätze nicht erforderlich. Sie beeinflussen aber die Eigenschaften beider Zustände des Neoprens. Daten über die Belastungs-Spannungs-Verhältnisse („stress-strain“), die Härte und die Wasseraufnahmefähigkeit des Neoprens mit verschiedenen Zusätzen werden gegeben. Mischungen von Oxyden sind besser als einzelne Oxyde, $\text{ZnO} + \text{MgO}$ wirken am günstigsten. Mischungen von Bleiglätte mit einem dieser beiden Oxyde geben geringere Moduln und Zugfestigkeit, aber bessere Widerstandsfähigkeit gegen Wasser. Pr.

Nellen, A. H., **Eigenschaften des Kautschuks beim Austritt aus Öffnungen („extrusion“). Einfluß der Temperatur und des Abstandes der Mühlenwalzen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 886, 1937.)

Beschreibung eines entsprechenden Apparates und seiner Verwendung. Der plastische Fluß und die Fähigkeit, sich gut aus Düsen zu Schlauchformen pressen zu lassen, sind nicht notwendig in Übereinstimmung miteinander. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Meier, K., **Lampenschirmpapier.** (Gelatine, Leim, Klebstoffe 5, 184, 1937.)

Zellstoff mit hohem Gehalt an α -Zellulose, wie er für Zellulosederivate oder Zellophan usw. verlangt wird, ist papiertechnisch ungünstig. Zur Herstellung von Lampenschirmpapier wird er aber verwendet, weil ein höherer Gehalt an β - und γ -Zellulose ein Vergilben durch Licht und Wärme bringen würde. Die Festigkeit wird hier durch die nachträgliche Durchtränkung gebracht.

Für die einfachen Sorten verwendet man pflanzliche Öle, die natürlich nicht selber vergilben dürfen. Unter den Kunstharzen ist besonders Glyptal in dieser Beziehung günstig. R. E. Lg.

Schur, M. O., und B. G. Hoos, **Nitrierung gereinigter Holzfaser.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 26, 1937.)

Holzstoff aus Koniferen wird raffiniert, um Harze und Farbstoffe möglichst zu entfernen und den α -Zellulosegehalt zu erhöhen. Dann wird es in technischem Ausmaß nitriert und ergibt eine Nitrozellulose, die zur Bereitung hochwertiger plastischer Massen und Lacke dient. Der Holzgehalt kann in den ver-

schiedensten Formen vorliegen. Die Druckdigerierung der Nitrozellulose läßt sich umgehen. Die Ausbeute ist hoch, die Qualität vortrefflich. Pr.

Macormac, A. R., und F. K. Cameron, **Zellstoffe aus der gesamten Baumwollpflanze.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 96, 1937.)

Aus der gesamten Baumwollpflanze läßt sich nutzbarer Zellstoff gewinnen nach vorheriger Extraktion eines technisch brauchbaren Öles. Das Salpeterverfahren ergibt Zellstoff besserer Qualität als das Sodaverfahren. Der α -Zellulosegehalt ist genügend, um eine Verwendung des Zellstoffs für die Kunstseideindustrie zu ermöglichen. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Rhodes, F. H., und C. S. Wynn, **Einfluß von Salzen auf die Reinigungswirkung von Seife.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 55, 1937.)

Künstlich beschmutztes Gewebe wird bei 60° mit einer 0,25proz. Seifenlösung bei $p_H = 9,66$ gewaschen. Zusätze von NaCl, Na_2SO_4 und Na_2HPO_4 setzen zunächst den Reinigungseffekt herauf und bei größerer Konzentration herab. Beim optimalen Zusatz ist die Verbesserung proportional der Valenz des Anions. Na-Borat und -Azetat bleiben ohne Einfluß. Pr.

Boner, C. J., **Metallseifen zum Eindicken von Mineralölen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 58, 1937.)

Aus 18 Schwermetallen und 2 Fettsäuren werden Metallseifen bereitet. Beim Erhitzen mit 2 Mineralölen bilden sich mit 9 der untersuchten Seifen Schmier („grease“). Meist handelt es sich dabei um zweitwertige Metalle. Die beste Transparenz der Schmier erzielt man bei Verwendung von Metallen mit niedrigem Atomgewicht. Naphthen- und Paraffinöle verhalten sich ähnlich. Die Konsistenz ist am höchsten bei Verwendung der Säure mit höchstem Titer. Pr.

Anderson, A. P., und S. K. Talley, **Fällung von Wachs aus seiner Lösung in Propan.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 432, 1937.)

Bestimmte Abscheidungsformen von Wachs aus „Midcontinent“ Petroleum lassen sich besser als andere filtrieren. Mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops werden die Wachskristalle untersucht und die günstigsten Bedingungen ermittelt, unter denen man die Propanlösungen, die zum Entwachsen dienen, mischt, kühlt und behandelt. Die Mischung erfolgt am besten bei Temperaturen, die erheblich über derjenigen liegen, bei welcher völlige Lösung erfolgt. Die Kühlung geht am besten durch freiwilliges Verdampfen des Propan zu bewerkstelligen. Das Wachs scheidet sich dann in kompakten Klümpchen ab; die Kristalle sind durch natürliche aromatische Harze verklebt. Pr.

Currier, A. J., und I. H. Kagarise, **Geschwindigkeit der Leinöltrocknung mit Trockenzusätzen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 467, 1937.)

Messungen über die Sauerstoffaufnahme durch Leinöl bei 98,5° unter Zusatz von Oleaten und Linoleaten von Co, Mn und Pb. Die Induktionsperiode gibt ein Maß für die vergleichende Wirksamkeit. Einige Versuche mit anderen Salzen der Metalle und mit Zusatz von 1 Proz. Öl- und Leinölsäure werden mit angeführt. Pr.

Clewell, D. H., **Trocknen von Leinöl. Eine Studie mit Elektroneninterferenz.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 650, 1937.)

Sowohl getrocknete wie flüssige Leinöloberflächen lassen sich mit Elektroneninterferenz beobachten. Die Aufnahmen zeigen, daß ein nicht oxydiertes Öl wahrscheinlich nur wenige polare Bestandteile enthält, da die Oberflächenstruktur des nassen Filmes amorph ist. Eine Orientierung der Kettenmoleküle tritt zugleich mit einer Sauerstoffaufnahme ein. Erst im völlig getrockneten Film ist die Orientierung vollendet. Pr.

Mantell, C. L., und H. L. Rubenkoenig, **Manila-Harze. Ursprung, Eigenschaften und Anwendungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 855, 1937.)

Manilakopal stammt von der *Agathis Alba* Foxw. Holländisch-Indien ist das Haupterzeugungsland. Chemische, physikalische und Löslichkeitsdaten werden beigebracht. Manilakopal besteht größtenteils aus 4 verschiedenen Harzsäuren. Angaben über die vielseitige Verwendung sollen folgen. Pr.

Granger, F. S., **Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd. II. Verharzung von Phenolalkoholen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 860, 1937.)

Fortsetzung der Arbeit über die erst eintretende einfache Bindung, Ind. Engng. Chem. 24, 442, 1932. In der zweiten Stufe, der Harzbildung, wird gezeigt, wie die Dialkohole von o- und p-Kresol verharzen. Bei der weiteren Kondensation treten stets aus jedem Molekül des Dialkohols zwei Moleküle H_2O aus. Pr.

Browne, F. L., **Vorschlag eines Systems für die Klassifizierung von Hausanstrichfarben.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 1018, 1937.)

Vorschlag einer Klassifizierung der Ansatzformeln verschiedener Farben, um in das sehr unübersichtliche Gebiet erstmalig Ordnung zu bringen. Näheres im Original. Pr.

Olson, F. R., W. H. Peterson und E. C. Sherrard, **Einfluß von Lignin auf die Gärung zellulosehaltiger Stoffe.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 1026, 1937.)

Die Gärung von Zellulose in Gegenwart thermophiler Kleinlebewesen geht glatt vonstatten, auch wenn Lignin zugegen ist. Das Lignin wird dabei nicht zerstört. Beim Holz aber ist eine solche Gärung nur möglich bei Ligningehalten unter 1 Proz. Die Ergebnisse der Versuche insbesondere beim Ausgang von feingemahlenem Werkstoff machen es wahrscheinlich, daß eine chemische und nicht nur eine physikalische Bindung zwischen Lignin und Kohlehydraten vorliegt. Pr.

Dow, R. B., M. R. Fenske und H. E. Morgan, **Einfluß des Druckes auf die Viskosität von Ölen und gechlorten Diphenylen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 1078, 1937.)

Beschreibung einer entsprechenden Apparatur für die Viskositätsmessung unter Druck; Zahlentabellen über die Meßergebnisse. Pr.

Motzkus, E., **Prüfung von Anstrichen auf Brennbarkeit.** (Chem. Apparatur 24, 199, 1937.)

Die Brennbarkeit verschiedener Anstriche auf Unterlagen von Metall oder Holz läßt sich mit verschiedenen Geräten prüfen, die im einzelnen beschrieben werden. Es handelt sich vorzugsweise um die Verfahren von Schulz, von Motzkus und von Vila. Es lassen sich auf diesem Wege prüfen:

1. Die Brennbarkeit von Anstrichen auf metallischer Unterlage;

2. die Wirkung von solchen Imprägnierungen auf Holz, welche die Brennbarkeit desselben herabsetzen sollen.

Pr.

Neu, R., **Das Verderben der Fette und Öle. Die Kreisreaktion und ihre Träger.** (Chemiker-Ztg. 61, 733, 1937.)

Das Ranzigwerden von Fetten beruht auf der Bildung von Epihydrinaldehyd bei der Autoxydation von Ölsäure. Nach Kreis färbt Epihydrinaldehyd in Gegenwart von HCl Phloroglucin dunkel. Nach kritischer Besprechung der Literatur wird dargestellt, wie man spektrophotometrisch den Epihydrinaldehydgehalt und damit den Grad der Ranzidität quantitativ verfolgen kann.

Pr.

Ritter, G., **Konsistente Fette.** (Chemiker-Ztg. 61, 908, 1937.)

Beschreibung der konsistenten Fette oder Starrschmieröle, die im Gegensatz zu Schmierölen in Form von Salben oder Pasten vorliegen. Die ölige Grundmasse besteht aus Ölen verschiedener Zähigkeit, die man je nach derselben auswählen kann zwischen sog. Spindel- und Zylinderölen. Diese werden im Laufe der Fabrikation vermischt mit dem Verseifungsstoff und dem Verseifungsmittel. Man unterscheidet dann Kalkseifen-, Natronseifen- und Metallseifenfette. Die beschwerten Fette können unter Umständen einen Graphitzusatz erhalten. Die starren Fette werden in Form von Fettbriketts hergestellt. Besonders hohe Forderungen werden an das Wälzlagerfett gestellt. Die Fettzuführung geschieht meist durch Staufferfettbüchsen. Abgesehen von der chemischen Prüfung ist zu achten auf das spezifische Gewicht, die Fließ- und Tropfpunkte, die Konsistenz oder Druckfestigkeit und den Aschegehalt.

Pr.

Platzmann, C. R., **Über Erfahrungen bei der Verwendung von Bitumen zu Betonschutzanstrichen.** (Bitumen 7, 211, 1937.)

Zum Kaltauftrag verwendet man Bitumen, das in etwa der gleichen Menge eines organischen Lösungsmittels gelöst ist. Bei einmaligem Auftrag reicht die Schutzwirkung in vielen Fällen nicht aus. Denn die Schichtdicke ist nicht einmal ein Zehntel von derjenigen, die beim Auftrag des geschmolzenen Bitumens entsteht. Benutzt man ausschließlich den Heißauftrag, so kann die hohe Viskosität einen Porenverschluß erschweren. Oder es verhindert ein Dampfpolster die innige Verbindung der Schicht mit der Unterlage.

In vielen Fällen, z. B. bei Fundamentmauern in nicht aggressiven Böden, genügt der doppelte oder dreifache Kaltanstrich. Sind schädliche chemische Einwirkungen zu erwarten, so läßt man auf dem Vorstrich mit der Kaltlösung oder mit einer Bitumenemulsion einen Heißauftrag folgen. Neuerdings arbeitet man auch mit Spartelmassen, in denen der Gehalt an Lösungsmittel viel geringer ist. Außerdem enthalten sie Füllstoffe wie mineralische Fasern und säurefeste Steinmehle, die eine mörtelähnliche Konsistenz herbeiführen.

R. E. Lg.

Malchow, A., **Über die Abdichtung von Bauwerken unter Verwendung von Asphalt und Bitumen.** (Bitumen 7, 206, 1937.)

Hauptsächlich Besprechung der Isolierung mit durchtränkten Pappen. Die deutsche Reichsbahn bringt im Jahre etwa 1500000 qm Gewölbefläche mittels Dichtungsbahnen mit Jutegewebe, Wollfilzpappen oder Bleieinlagen zur Abdeckung. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Erbring, H., **Kolloidchemie und nationale Ernährungswirtschaft.** (Chemiker-Ztg. 61, 641, 1937.)

Bei der Aufbereitung der Kartoffeln zu Stärke müßte die Proteinverwertung aus den Abwässern beachtet werden. Dies ist durch Verschäumen mit folgender Schaumtrocknung möglich. — Aus den Äpfeln läßt sich Pektin gewinnen. Mit Pektin läßt sich aus Magermilch das Kasein abscheiden. — Bei der Holzverzuckerung ist der Holzzucker für die Hefegewinnung zu verwerten. — Stroh, von Inkrusten befreit und kolloidchemisch weiter bearbeitet, würde ein verdaulicheres Futtermittel abgeben.

Pr.

Stansby, M. E., und J. M. Lemon, **Quantitative Bestimmung von Öl in Fischfleisch.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. 9, 341, 1937.)

Die Fischöle oxydieren sehr leicht und sind daher bei der Extraktion schwer in reiner Form isolierbar. Bei höherem Ölgehalt kann man fein zermahlenes Fischfleisch mit wasserfreiem Na_2SO_4 mischen und mit Äther ausschütteln. Bei > 10 Proz. Öl verrührt man nach Na_2SO_4 -Zusatz mit Äther und dekantiert durch einen Glasfiltertiegel. Bei < 10 Proz. Öl muß eine gründlichere Extraktion stattfinden. Das Fischfleisch wird mit Na_2SO_4 und Äther 5 Minuten in einer Zentrifugenflasche verrührt und dann aus-zentrifugiert. Die Lösung wird durch einen Glasfiltertiegel abgeseigt. Dieser Vorgang wird im Ganzen sechsmal ausgeführt. Die gesammelten Ätherextrakte werden bei Zimmertemperatur abgedampft. Für genauere Bestimmungen wird 16 Stunden mit Azeton extrahiert, um alles Wasser zu entfernen. Man verdampft Azeton + Wasser auf dem Wasserbad und trocknet über H_2SO_4 im Vakuumexsikkator. Hört nach 3 Stunden alles Schäumen auf, so setzt man Äther zu, filtriert durch ein Glasfilter und verdampft den Äther. In allen Fällen ist bei 100° während $\frac{3}{4}$ Stunden nachzutrocknen. — Die Extrakte enthalten neben Öl eine leimartige Substanz, die wasserlöslich ist, manchmal auch Protein. Das Öl nimmt man in Äther auf und filtriert die Lösung. — Aus gefrorenem oder gesalz-nem Fischfleisch, ebenso aus Fischmehl, läßt sich meist nur ein Teil des Öls gewinnen und bestimmen. — Die Methodik ist vielleicht auch anwendbar auf andere ölhaltige Produkte.

Pr.

Beavens, E. A., H. E. Goresline und E. K. Nelson, **Silber bei der künstlichen Alterung von Kognak.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 29, 623, 1937.)

Die Verteilung kleinster Mengen von Silberionen nach dem Kataydnverfahren ermöglicht eine Alterung von Kognak, die gleichzeitig Geschmack und Duft vorteilhaft verändert. Eine Verschlechterung tritt ein durch Behandlung bei 45° , während Behandlungen bei 15° oder 25° und Lagerungen nicht über 37° gute Ergebnisse zeitigen. Eine bedeutsame chemische Veränderung der den Geschmack bedingenden Bestandteile ließ sich nicht feststellen. Die Bodensatzbildung war bei den behandelten Proben größer wie sonst.

Pr.

Monaghan-Watts, B., **Die Eignung der Sojabohnen-Eiweißstoffe für das Schneeschlagen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 1009, 1937.)

Sojabohnenmehl, das mit Fettlösungsmitteln extrahiert worden ist, läßt sich, in Wasser gelöst, zu einem steifen weißen Schnee schlagen, der echtem Eiweißschnee ähnelt. Am geeignetsten sind Konzen-

trationen von 7—8 Proz. bei p_H -Werten, die von dem isoelektrischen Punkt $p_H = 4,1$ nach oben oder unten weit entfernt sind. Salzzusatz verbessert die Bildung von Schneeschaum. Die auf dem Markt befindlichen Sojamehle sind ungeeignet, weil entweder die Fettextraktion nicht vorgenommen wurde oder weil sie dadurch denaturiert sind, daß man sie Arbeitsgängen unterworfen hat, die den Geschmack der rohen Sojabohne beseitigen sollten. Es wird ein Verfahren zur Geschmacksverbesserung angegeben, das günstig wirken soll, indem man bei 130° und einem Unterdruck von 45 mm Hg trocken behandelt. Ein so behandeltes Sojamehl läßt sich nach Vornahme der Extraktion gut zu Schnee schlagen und kann dann durchaus in vielen Fällen in der Küche echtes Eiweiß ersetzen. Pr.

n) Wasser.

Swope, H. G., und R. H. Hess, **Die Entfernung von Fluoriden aus natürlichen Wässern durch „Defluorite“**. (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 29, 424, 1937.)

In Kansas, U.S.A., gibt es Städte, die nur fluorhaltiges Wasser erhalten, das für die Zähne schädlich ist. Der Fluorgehalt kann auf $< 2 \cdot 10^{-6}$ gedrückt werden, wenn man das Wasser ziemlich langsam durch „Defluorite“ filtriert. Dieses ist eine aktivierte Tonerde der Aluminum Co. of America, hergestellt nach U.S.A.P. 2059553 (1936) von Churchill. Die Tonerde läßt sich regenerieren mit 5proz. NaOH und dann wieder neutralisieren mit 0,35proz. HCl. Pr.

Upton, W. V., und A. M. Buswell, **Titansalze in der Wasserreinigung**. (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. 29, 870, 1937.)

$Ti(SO_4)_2$ hydrolysiert nicht in der Zusatzlösung, wenn man diese mit $Fe_2(SO_4)_3$ mischt. Es schlägt Farbstoffe besser nieder als $Al_2(SO_4)_3$, ist aber nicht so wirksam beim Niederschlagen von F^- . Das $Ti(OH)_4$ -Gel ist sperriger als das $Al(OH)_3$ -Gel, sitzt aber bei gewöhnlicher Temperatur langsamer ab. Rasches Absitzen erfolgt nahe bei 0° . Der p_H -Bereich für gute Gelbildung ist bei Ti^{++++} breiter als bei Al^{+++} . Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Hall, G. O., und C. Schwartz, **Hygienischer Wert von Natriummetaphosphat beim Geschirrspülen**. (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 29, 421, 1937.)

Waschmittel mit Natriummetaphosphatgehalt wirken nicht bakterizid. Ihre reinigende Wirkung verhindert aber die Festsetzung von Seifenfilmen u. dgl. auf dem gespülten Geschirr, und deshalb ergibt die bakteriologische Prüfung ihre hygienische Überlegenheit über andere Waschmittel. Pr.

Snell, F. D., und C. S. Kimball, **Kohlebrikettierung mit Natriumsilikat**. (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 29, 724, 1937.)

Ein nicht rauchendes Bindemittel für Briketts erhält man durch Auflösung von Silikagel in Wasserglas. Man erzielt damit andere Eigenschaften, als wenn man im selben Verhältnis SiO_2 und NaOH mischt. Die so hergestellten Briketts sind mäßig widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Wasser. Der Ascheghalt steigt um < 4 Proz., der Schmelzpunkt der Asche erniedrigt sich nicht. Benützt man als Brennstoff Anthrazitstaub, so verbrennen solche Briketts völlig unter Hinterlassung eines Ascheskeletts, das

die Form des Briketts behält. Eine Erhöhung der Wasserfestigkeit läßt sich durch eine Vorbehandlung des Kohlenstaubes mit einer Dispersion von Aluminiumpalmitat erreichen, doch wird dadurch der Preis der Briketts erheblich höher. Pr.

Ceaglske, N. H., und O. A. Hougen, **Die Trocknung körniger Feststoffe**. (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 29, 805, 1937.)

Die Trocknungsgeschwindigkeit körniger Stoffe gehorcht nicht dem Diffusionsgesetz, sondern sie wird von Kapillarkräften beherrscht. Die Feuchtigkeitsverteilung läßt sich aus den Diffusionsgleichungen nicht berechnen. Sie hängt vielmehr ab von dem Verhältnis der komplexen Aufsaugung zur Wasserkonzentration in dem Material. Dieses wird bedingt durch die Teilchengröße, die Form der Packung und die Verteilung der Poren; sie läßt sich also nur experimentell ermitteln. Beim Trocknen selbst wird also die Fließgeschwindigkeit des Wassers durch Kapillarkräfte bedingt und nicht durch die Schichtlinien der Wasserkonzentration. Das Fließen kann sogar in der Richtung wachsender Konzentration vor sich gehen. Besprechung der Methode von Haines (J. agric. Sci. 17, 264, 1927) zur Auffindung des aufgesaugten Wassergehaltes. Angaben über die Art der Berechnung der Feuchtigkeitsverteilung und des mittleren Feuchtigkeitsgehaltes in körnigen Feststoffen wechselnder Dicke. Pr.

Gonell, H. W., **Physik und Technik des Windsichtens**. (Chem. Apparatur 24, 193, 1937.)

Nach Darstellung der theoretischen Unterlagen werden die drei hauptsächlichsten Typen von Windsichtern besprochen. Die Sichter mit waagrechttem Gasstrom dienen vorzugsweise zur Bearbeitung von faserigem oder blättrigem Material wie Asbest bzw. Graphit. Sichter mit senkrecht aufsteigendem Gasstrom oder Stromsichter arbeiten sehr genau im Gebiet turbulenzfreier Geschwindigkeiten. Wegen des geringen Durchsatzes werden sie nur im Laboratorium oder bei besonderen Aufgaben der Heilmittelindustrie verwendet. Sichter mit umlaufendem und kreisendem Gasstrom, sog. Umluftsichter oder Zykclone, stellen die technisch gebräuchlichste Form dar. Die spiralförmige Führung des Gasstromes gibt den Staubteilchen die nötige Zentrifugalbeschleunigung. Eine so genaue Abtrennung der Teilchen, wie es beim Schütteln zwischen eng gestellten Sieben möglich ist, kann bei Windsichtern nicht erreicht werden. Die Hauptbedeutung der Zykclone liegt in ihrer Verbindung mit Mühlen. Pr.

Hunkel, L., **Zerstäubungstrockner**. (Chem. Apparatur 24, 197, 1937.)

Ein neuer Typ ohne bewegliche Teile wird beschrieben, der „Cito“-Zerstäuber. In diesem Fall streicht ein starker Gasstrom an einer spitzgewinkelten Kante vorbei, an welcher der langsam laufende Flüssigkeitsstrom austritt, und reißt feine Flüssigkeitsteilchen mit, die auf diesem Wege getrocknet werden können. Vgl. DRP. 602682. Pr.

Schmaltz, D., **Über die Verwendung der Tylose im chemisch-pharmazeutischen Laboratorium**. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 78, 767, 1937.)

Dieser hochmolekulare Methyläther der Zellulose kann gut als Ersatz des Tragants zum Entwässern der ätherischen Alkaloid-Lösungen verwendet werden. Man braucht etwa 1 g des Pulvers für 100 ccm Lösung. R. E. Lg.

Ryschkewitsch, E., **Physikalische Chemie der modernen Aufbereitung und Verwendung des Graphits.** (Chemiker-Ztg. 61, 957, 1937.)

Der feinkörnige, kristalline Graphit, wie er in einem großen bayrischen Vorkommen durch Zerkümmung des Gneises freigelegt wird, ist noch leichter als die anderen Metalle der Schwimmaufbereitung zugänglich. Sammler, deren Aufgabe darin besteht, die Oberfläche zu präparieren, sind hier gewöhnlich unnötig. Die Schwimmfähigkeit wird auch durch das niedere spezifische Gewicht und die Blättchenform erhöht.

Der metallische Charakter des Graphits befähigt ihn, auf dem Metall z. B. der Achsenlager gut zu haften. Durch die sehr feinen Graphitblättchen werden die Unebenheiten des Lagers eingegeben. Hierdurch und durch seine Gleitfähigkeit vermindert der Graphit die Reibung. Zum Zerreißen dieser Graphithaut sind noch viel größere Kräfte nötig als zur Zerreißung einer Schmierölhaut. Bei höherer Temperatur hat Schmieröl den Nachteil gegenüber dem Graphit, daß die Viskosität zu sehr sinkt und daß Verdampfung des Öls eintritt.

Neuerdings hat man fein verteilten Graphit auch in das Lagermetall selbst hineingebracht, so daß sich das Lager immer selbst schmirt. Natürlich darf dann kein Metall zugegen sein, das Graphit löst oder damit Karbide bildet. Nach einem Patent der französischen Automobilfabrik Renault wird ein poröser Lagerguß mit Graphitoleosol fließend durchtränkt. Dabei bleibt der kolloide Graphit in den Poren sitzen.

Für die Bleistift-Fabrikation eignet sich nur der mikrokristalline Graphit. Der „amorphe“, z. B. aus Österreich, ist zu hart und hinterläßt keine zusammenhängende Spur. R. E. Lg.

haupt doch überflüssig wäre. „Was Sie Kolloidchemie nennen, ist doch eigentlich nur die Chemie oder höchstens vielleicht die physikalische Chemie der großen Moleküle, also nur ein besonderes Kapitel der organischen Chemie.“

Dem Berichtersteller erscheint diese Auffassung hinzufügen zu den folgenden analogen: „Eine besondere Wissenschaft der Mineralogie ist überflüssig. Das, was Sie Mineralogie nennen, ist doch eigentlich nur die Chemie — ja, und die Physik der Steine.“ Oder aber: „Eine besondere Wissenschaft der Astronomie ist überflüssig. Da die Sterne aus anorganischem Material bestehen, ist die Astronomie doch eigentlich nur ein Teil der anorganischen Chemie.“ Oder schließlich, um zum Anfang zurückzukehren: „Da die physikalische Chemie ja doch nur mit anorganischen oder organischen Stoffen arbeiten kann, hat sie eigentlich als selbständige Wissenschaft keine Berechtigung.“ Man braucht nicht gerade philosophische Interessen zu besitzen oder ein Vorkämpfer der sog. Ganzheitsphilosophie zu sein, um zu erkennen, daß diese Art von Folgerungen in die Irre führt. Selbständige Wissenschaften entstehen dann, wenn die Auswahl und Anordnung von Elementen, die an sich auch zu schon bestehenden Wissenschaften gehören können, zu einem allgemeinen wissenschaftlichen Begriff — einer Ganzheit — von derartiger Eigenart führt, daß dieser allgemeine Begriff zahlreiche, bisher verstreute Einzeltatsachen sammelt und ordnet. Ein solcher sammelnder und ordnender Begriff ist in der Tat der Kolloidbegriff, gegründet auf die zahlreichen physikalischen und chemischen Besonderheiten, die sich automatisch bei Teilchen mit den charakteristischen kolloiden Dimensionen einstellen. Es wäre eine Art wissenschaftlicher Selbstverstümmelung, wenn ein Organiker versuchen wollte, die Resultate der anorganischen und der physikalischen Kolloidchemie mit Bewußtsein außer acht zu lassen bei der Untersuchung und Deutung seiner Objekte, oder wenn er die Eigenarten der großen Moleküle ausschließlich mit rein chemischen und nicht auch mit physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Methoden und Denkmitteln untersuchen wollte. In Wirklichkeit tut er das auch gar nicht. Das Kolloidoskop Graham's, das Viskometer, ist z. B. inzwischen zu einem hochgeschätzten, ja gelegentlich sogar schon überschätzten Instrument der organischen Fachgenossen geworden; Kolloidosmose, Ultrazentrifuge, Röntgenoskopie usw. geben heute beim Studium der Eukolloide bessere und genauere Resultate als etwa Endgruppenbestimmung und ähnliche rein chemische Methoden, und zwar ausschließlich darum, weil die kolloide Größe der Moleküle in rein chemischer Hinsicht Schwierigkeiten macht.

Der Berichtersteller meint, daß der Versuch, das Gebiet der Eukolloide aus dem allgemeineren der Kolloidwissenschaft auszusondern, nur ein zeitweiliger und vorübergehender sein wird, entstanden wohl mehr aus subjektiven Gründen als auf Grund einer objektiven Betrachtung der Sachlage. Daß die allgemeine, d. h. physikalische Kolloidchemie mit allergrößtem Interesse die rapide Entwicklung auch dieses Zweiges ihres reich geästeten Baumes verfolgt und sie auf das lebhafteste begrüßt — gleichgültig, ob die neuen Fachgenossen sich schon jetzt oder erst später als „Kolloidkollegen“ erkennen und fühlen wollen — sei wie schon oft auch an dieser Stelle auf das Nachdrücklichste betont. Und ebenso, daß die Arbeiten dieser Fachgenossen genau so herz-

Bücherbesprechungen.

Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren. 214 Seiten mit 47 Abb. (Berlin 1937, Verlag Chemie G. m. b. H.) Preis RM 2.80.

Der Inhalt der in vorliegendem Sammelheft nochmals abgedruckten Vorträge beim ersten Reichstreffen der deutschen Chemiker ist den letzteren wohl allen bekannt, sei es, daß sie die Vorträge selber hörten oder daß sie die Arbeiten in der Vereinszeitschrift lasen. Trotzdem ist die handliche Sonderausgabe zu begrüßen, namentlich im Hinblick auf die Verbreitung im Ausland.

Wie der Titel aussagt, beziehen sich die Vorträge auf ein Gebiet, das seit Jahrzehnten als ein besonderes Kapitel der Kolloidchemie betrachtet und behandelt worden ist. Große Moleküle sind kolloide Teilchen, und zwar eine besondere Art kolloider Teilchen, nämlich eukolloide Teilchen. Es ist zweifellos richtig, daß ein Teil der Fachgenossen auf dem Gebiete der organischen Chemie erst etwa im letzten Jahrzehnt diese Art kolloider Systeme subjektiv „entdeckt“ hat. Es ist ebenso über jedem Zweifel stehend, daß unsere Kenntnisse von den Eukolloiden gerade durch die Fachgenossen auf organischem Gebiete im letzten Jahrzehnt ganz erheblich vermehrt worden sind. Einstweilen trifft man aber noch wiederholt die Meinung stillschweigend wie offen von den genannten Kollegen vertreten, daß ein Anschluß dieser neueren Forschungen an die bisherige Kolloidchemie, ja eine besondere Kolloidwissenschaft über-

lich in den Spalten der Kolloid-Zeitschrift willkommen heißen werden wie die Arbeiten von Forschern, die aus anderen Nachbargebieten her in die Kolloidwissenschaft eintreten.

Wo. O.

Anorganische Chemie. Von Prof. Dr. H. W. Kohlschütter, Darmstadt. VII, 176 Seiten mit 28 Abbildungen. (Sammlung „Hochschulwissen in Einzeldarstellungen“ des Verlages Quelle und Meyer, Leipzig.) Preis geb. RM 3.00.

Im Vorwort legt der Autor dar, daß für die Auswahl und für die Anordnung des Stoffes maßgebend gewesen sind: 1. Der für die Darstellung vorgezeichnete Raum; ihm mußte die ganze Art der Beschreibung angepaßt werden. 2. Der Zweck der Darstellung. In erster Linie sollte solchen Lesern ein Eindruck von der Besonderheit der anorganischen Chemie vermittelt werden, für welche dieses Wissensgebiet nicht der hauptsächlichste Inhalt ihres Studiums, wohl aber ein Bestandteil einer naturwissenschaftlichen bzw. technischen Ausbildung ist. 3. Die Erkenntnis, daß sich die Auswahl und die Anordnung der Stoffe in Lehrbüchern nicht ausschließlich nach der Möglichkeit eines ununterbrochenen Fortschreitens von vollständig Bekanntem zu Unbekanntem richten darf. Demgemäß enthält der erste Teil des Büchleins (S. 1—37) die Grundbegriffe der allgemeinen und anorganischen Chemie, der zweite (S. 38—148) beschreibt die Elemente und ihre wichtigsten Verbindungen und der dritte (S. 149—168) behandelt kurz die Zusammensetzung und die Struktur chemischer Verbindungen, die feinteiligen Stoffe, die anorganisch-chemische Industrie und die Bau- und Werkstoffe.

Nach diesem Plan ist auf dem gegebenen engen Raum eine moderne, verhältnismäßig reichhaltige und interessierend geschriebene Übersicht über die anorganische und allgemeine Chemie entstanden. Da auch die Ausstattung des Büchleins: Papier, Druck, Abbildungen und Kurventafeln gut sind, so kann es allen denen empfohlen werden, welche einen Eindruck von der anorganischen Chemie erhalten wollen. Auch als Repetitorium dürfte das kleine Werk Dienste leisten können.

In einigen, nicht unwesentlichen Punkten allerdings weicht der Referent von der Auffassung des Autors ab. Die auf den S. 1—38 gebrachten allgemeinen Ausführungen über Verbindung und Element, über Molekulargewicht, Atomgewicht, Äquivalentgewicht, Wertigkeit, Ionenbildung, über die Aufstellung chemischer Formeln usw. erscheinen, ohne die vorhergehende oder parallele Behandlung von chemischen Grundstoffen und bekannteren Verbindungen stark isoliert und dürften daher weniger eindringlich wirken. Die hier berührten, übrigens allgemein bestehenden Schwierigkeiten sind in dem in der Sammlung Götschen erschienenen, neuzeitlichen Bändchen „Anorganische Chemie“ von W. Klemm, 173 Seiten, Preis geb. nur RM 1.62 (!), methodisch und didaktisch recht glücklich gelöst. Ferner reicht das in dem Büchlein behandelte chemische Tatsachenmaterial nach Ansicht des Referenten auch für alle diejenigen, denen anorganische Chemie nur als eine Grundlage für ihre medizinische, naturwissenschaftliche oder technische Ausbildung dient, doch nicht aus.

G. Jander.

Leçons de Philosophie chimique. Von J.-B. Dumas. 270 Seiten mit 2 Abbildungen. (Paris 1937, Gauthier-Villars.) Preis Fr. 21.—

Das Buch gehört in die Sammlung „Les Classi-

ques de la Découverte scientifique“. Es enthält die Vorlesungen, die Dumas vor etwa einem Jahrhundert über die Entwicklung der chemischen Vorstellungen gehalten hat. Versetzt man sich in jene Zeit zurück, so muß man die Klarheit der Darstellung anerkennen.

R. E. Liesegang.

Die Diffusionsanalyse am Blutplasmagel. Von Dr. Rudolf Bucher. 123 Seiten mit 70 Abbildungen, darunter 30 vierfarbigen. (Basel 1937, Verlag Benno Schwabe & Co.) Preis brosch. RM 18.—

Seit R. E. Liesegang im Jahre 1896 die nach ihm benannten rhythmischen Fällungen von Silberchromat in Gelatine gefunden hat, sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die sich mit diesem Phänomen beschäftigen. Auf der einen Seite wird versucht, das Wesen des Phänomens selbst zu erklären und neue Beispiele zu finden. Auf der anderen Seite wird das Entstehen Liesegang'scher Ringe bzw. Störungen in ihrem Entstehen als Indikator für Eigenschaften des kolloiden Mediums und zum experimentellen Nachweis bestimmter äußerer Einwirkungen (Strahlungen, Gas-einwirkungen) verwandt.

Im vorliegenden Buch schildert Bucher Methodik und Ergebnisse einer von ihm in mehrjähriger Arbeit aufgebauten Diffusionsanalyse am Blutplasmagel, die, wie der Verfasser im Untertitel seines Buches auch selbst sagt, einen neuen Weg der Blutforschung darstellt. Das Verfahren beruht darauf, daß im Reagenzglas eine kaliumbichromathaltige Blutplasmagallerte hergestellt wird, über die man eine Silbernitratlösung schichtet. Es entstehen Liesegang'sche Ringe von großer Schärfe und Gleichmäßigkeit. Die Untersuchungen Bucher's werden dadurch besonders wertvoll, daß er in jahrelanger Arbeit eine sehr exakte Versuchsmethodik ausgearbeitet und in über 5000 Versuchen fast nur am normalen Blut angewandt hat, so daß damit auch eine hervorragende Grundlage für weitere Arbeiten geschaffen ist. 70 Abbildungen, darunter 30 ganz hervorragende Farbtafeln, zeigen aufs beste die Ergebnisse der Bucher'schen Forschungen.

Das Buch selbst zerfällt in einen allgemeinen Teil und einen speziellen Teil. Einleitung und Begrenzung des Themas, Zielsetzung und Weg, Methodik und Versuchstechnik und im Anschluß daran Dynamik und Bild der Diffusionsanalyse führen in die Methode ein. Wichtig und wertvoll ist der Abschluß des allgemeinen Abschnittes, der eine eingehende, in jedem Teil durch Experimente belegte Besprechung der Fehler, Fehlerbreiten und Apparateprüfung bringt. Der spezielle Teil behandelt zunächst die Diffusionsanalyse als Individualitätsreaktion. Das Diffogramm, wie Bucher die Gesamtheit der Liesegang'schen Fällungen in einem Reagenzglas nennt, wird zur Grundlage einer Gruppen- oder Typeneinteilung bei Menschen genommen; Geschlechtsunterschiede, gelegentliche familiäre Übereinstimmungen und Konstitutionsfragen werden behandelt.

Es folgt eine Besprechung der Diffogramme des fötalen Blutes (hierbei treten keine Ringe, sondern, wie Bucher es nennt, „Flammenbilder“ auf).

Änderungen der Diffogramme beim alternden Organismus werden behandelt. In einem weiteren Abschnitt können interessante Diffogrammverschiedenheiten am Blut verschiedener Tiere festgestellt werden. Es verdient besonders erwähnt zu werden, daß der Verfasser sich die große Mühe gemacht hat, neben den Diffogrammen in sehr vielen Fällen wei-

tere Bestimmungen am Blut durchzuführen (Blutsenkung, Leukozytenzahl, Albumine, Globuline, Fibrinogen, Gesamteiweiß), Diffogrammuntersuchungen im Blut verschiedener Gefäßbezirke, wobei die Rolle des Herzens als Blutmischer besonders behandelt wird, leiten über zu Diffogrammuntersuchungen nach bestimmten Eingriffen. Diffogramme nach Lokalanästhesie, Narkose, nach einfacher Wundsetzung und operativem Schock werden eingehend behandelt. Pharmakologisch interessieren Diffusionsanalysen nach Gaben von Kaliumjodat und Äthylalkohol. Der abschließende Abschnitt behandelt das Wesen der Diffogrammalteration und die Möglichkeit der mathematischen Behandlung der Diffogramme.

Das Buch bringt eine solche Fülle an absolut neuem Tatsachenmaterial und ist so hervorragend klar und selbstkritisch abgefaßt, daß es größte Beachtung verdient. Es ist sehr zu hoffen, daß auf dem Gebiete der Bucher-Reaktion weiter gearbeitet wird und daß vor allem der Autor selbst seine reichen Erfahrungen auf das Gebiet der Pathologie anwendet.

H. Knöll (Frankfurt).

Verfahrenstechnik. Beiheftreihe zur VDI.-Zeitschrift. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. Folge 1937, H. 6, 30 Seiten mit 53 Abbildungen. (Berlin 1937, VDI.-Verlag GmbH.) Preis brosch. RM 2.75 (VDI.-Mitglieder RM 2.50).

In seinem Beitrag über „die Bedeutung der Schwimmaufbereitung für die deutsche Rohstoffversorgung“ weist W. Petersen auch auf die Notwendigkeit weiterer wissenschaftlicher Vorarbeiten hin, z. B. über das Verhalten der oxydischen Erze und der Nichterze, über die Trennung der Silikate voneinander, den Einfluß feinsten Körnungen von Gangart und zu gewinnendem Mineral.

Das Heft enthält außerdem Aufsätze über den Verdampfungsvorgang, über Rektifizierapparate, Lufttrocknung und über die Anwärmmung von Wasser mit Dampf.

R. E. Liesegang.

Aktive Kohle und ihre Verwendung in der chemischen Industrie. Von Dr. G. Bailleul, Dr. W. Herbert, Dr. E. Reismann. 2. Auflage. 114 Seiten, 38 Abbild. (Stuttgart 1937, Verlag Ferd. Enke.) Preis geh. RM 8.—; geb. RM 9.20.

Als ein Zeichen für die ständig zunehmende Bedeutung der aktiven Kohlen als Hilfsstoff für die verschiedensten Industrien sowie für das Bedürfnis nach einer knappen und übersichtlichen, aber auch gelungenen Darstellung kann die Notwendigkeit der Herausgabe einer zweiten Auflage des im Titel genannten Buches innerhalb relativ kurzer Zeit angesehen werden.

Diese neu vorliegende, umgearbeitete zweite Auflage wurde durch Aufnahme weiterer Kapitel ergänzt. So wurde die Verwendung von aktiver Kohle zur Gewinnung von Benzin aus den bei der Fischer-Tropsch-Synthese fallenden Synthesegasen, die Gewinnung von Benzol aus Kokereigas mittels aktiver Kohle und die hierdurch gleichzeitig bewirkte Feinreinigung von Stadtgas neu aufgenommen, während das Kapitel „Wasserreinigung“ entsprechend dem heutigen Stande der Technik ergänzt wurde.

Leider sind bei der Umarbeitung einige Schönheitsfehler bestehen geblieben und neue hinzugekommen.

So nimmt z. B. im Abschnitt: Herstellung des „Schwebeverfahrens“ wieder ganz überflüssiger Weise

einen breiten und den gleichen für die chemische Aktivierung vorgesehenen Raum ein, obwohl die Wertlosigkeit dieses Verfahrens für die technische Darstellung von aktiver Kohle schon seit mehr als 10 Jahren erkannt ist.

Auf Seite 42 ist mitten im Kapitel: „Rückgewinnung von Lösemitteln“ und zusammenhanglos mit diesem die durch aktive Kohle katalytisch beschleunigte Oxydation von Schwefelwasserstoff beschrieben. Die Bedeutung, die dieses Verfahren für die Entschwefelung von Kohlendgasen besitzt, läßt die Behandlung dieses Verfahrens in einem gesonderten Kapitel durchaus gerechtfertigt erscheinen.

Auf die Bedeutung von Aktivkohle als Filter für Gasschutz- und Luftschutzzwecke wäre auch hinzuweisen.

Abgesehen von diesen Schönheitsfehlern, erfüllt auch diese neue Auflage den von den Verfassern und vom Verlag erstrebten Zweck, in einer leichtverständlichen und knappen Form allen interessierten Kreisen eine zusammenfassende Darstellung der Herstellung und Anwendung aktiver Kohle in die Hand zu geben. Druck und Ausstattung sind einwandfrei.

F. Krczil.

Kurzes Lehrbuch der Enzymologie. Von Theodor Bersin. 170 Seiten mit 25 Abbildungen. (Leipzig 1938, Akad. Verlagsgesellschaft.) Preis broschiert RM 11.—; geb. RM 12.80.

Aus der Fülle der einander noch widersprechenden Auffassungen greift Bersin die von Langenbeck von der Hauptvalenzkatalyse, die von Weidenhagen von der Spezifität der Carbohydrasen und die von Northrop von den Proteasen und versucht, sie zu vereinen. Denn er fürchtet, daß ein museumartiges Anhäufen aller fremden Gedanken, eine erstrebte Objektivität den Lernenden verwirrt.

Wer nicht einverstanden mit dieser Dreieinigkeit ist, der findet jedenfalls eine Darstellung der genannten drei Theorien. Daneben gibt es aber noch viel anderes: Der Verf. betont gleich anfangs die kolloide Natur der außerhalb von Zellen zu beobachtenden Biokatalysatoren und die (von Danilewski 1862 eingeführte) Technik ihrer Trennung durch Adsorption. Er regt an zu einer größeren Auswertung der Chromatographie. Der Abschnitt über die Wirkung der Kälte (Kryolyse) ist beherrscht von den kolloidchemisch eingestellten Vorstellungen von F. F. Nord. Neben der Darstellung der Eigenschaften der einzelnen Enzyme und deren Verwertbarkeit finden sich noch Abschnitte über die Bildung und die Verteilung im Zellprotoplasma, über Vererbung und Enzymaktivität usw.

R. E. Liesegang.

Sonderheft 70 Jahre Sprechsaal für Keramik, Glas, Email. 70 Seiten mit 58 Abb. (Coburg 1938, Verlag des Sprechsaal, Müller & Schmidt.) Preis RM 1.50.

Wer einen Überblick bekommen will über die maschinelle Seite der Verarbeitung des Tons in der Keramik, über die in den letzten Jahrzehnten erfolgten Fortschritte in den Maschinen für die Glas- und Email-Herstellung, der findet ihn in dieser Festschrift, die gewiß noch von Dr. Josef Koerner vorbereitet worden ist.

R. E. Liesegang.

Die Aufgaben der Kältetechnik in der Bewirtschaftung Deutschlands mit Lebensmitteln. Band B: Frischhaltung von Fleisch und Fischen. Von Dr.-Ing. habil. Rudolf Heiss. 76 Seiten mit 12 Abbildungen. (Berlin SW 19, Beuth-Verlag.) Preis geh. RM 2.50.

Der Leiter des Reichsinstituts für Lebensmittel-

frischhaltung in Karlsruhe gibt hier einen ausgezeichneten Überblick über dieses so wichtige Gebiet. Man erkennt, daß die Technik der wissenschaftlichen Erkenntnis, wonach bei tieferen Lagertemperaturen das Wachstum der Bakterien und Schimmelpilze verzögert wird, teils aus wirtschaftlichen, teils aus anderen Gründen noch nicht folgen konnte. Geschmack, Aussehen, Gewichtskonstanz u. a. sind auch zu beachten. Deshalb geht Heiss auch auf die Zusatzverfahren mit CO_2 , Ozon, Aussalzung usw. ein. Neben den Veränderungen der Proteine (Denaturierung, Autolyse) ist besonders auch die Oxydation der Fette zu beachten. Ein besonders deutliches Beispiel für die Wichtigkeit von Nebenumständen zeigt sich beim Räuchern der Heringe:

Durch Einlegen in 20proz. NaCl wird beim frischen Fisch etwas Myosin peptisiert. Dieses bildet beim Räuchern ein geschlossenes glänzendes Häutchen an der Oberfläche. Beim gelagerten Fisch kommt es wegen der Koagulation des Eiweißes nicht zu dieser Solbildung. Beim Räuchern entsteht deshalb kein Glanz. Die Oberfläche erscheint milchig. Hielt man die Lagertemperatur aber unter -20°C , so fällt die Räucherprobe auch nach 4 Monaten noch gut aus. Bei -6°C sind nur 14 Tage Lagerung möglich. G. A. Reay sagt: Räuchern ist ein ähnliches Reagens für die kolloidalen Änderungen dieser Eiweiße wie das Entwickeln bei der photographischen Platte.

R. E. Liesegang.

Abridged scientific publications from the Kodak Research Laboratories. Volume 17. 133 Seiten. (Rochester N. Y. 1937, Eastman Kodak Company.)

Bericht über 22 Arbeiten aus diesem photographischen Forschungslaboratorium. Mehrere behandeln optische Sensibilisatoren, je einer das Kodachrom-Verfahren und das Polarisationsfilter. Dem Gebiet der Kolloidlehre nähert sich „Eine Theorie der Körnigkeit“ von E. W. H. Selwyn. R. E. Lg.

Versuche über die Eigenschaften der Hölzer nach der Trocknung. III. Teil von Prof. O. Graf und Dr.-Ing. K. Egner, Stuttgart. Mitt. Fachausschuß für Holzfragen, Heft 19. 76 Seiten, 43 Abbildungen. (Berlin 1937, VDI-Verlag.) Preis RM 2.—.

Wie die früheren Untersuchungen an Kiefern- und Fichtenholz, ergaben auch die hier beschriebenen Versuche an Eichen-, Buchen- und Pappelholz, daß durch künstliche Trocknung im Ofen das nachträgliche Schwinden und Quellen geringer ist als bei natürlich getrockneten Hölzern. Die Festigkeit wird dadurch erhöht, also die Eigenschaften verbessert. Bei Buchen- und Pappelholz erwies es sich als günstig, der künstlichen Trocknung einen Koch- und Dämpfvorgang bei 115°C vorausgehen zu lassen.

Für den Kolloidchemiker sind besonders die Feststellungen über die Bewegung der Feuchtigkeit in Holz während der Trocknung von Bedeutung.

R. E. Liesegang.

Patent-Teil.

Herausgegeben von Patentanwalt Dr. phil., Dr. techn., Dipl.-Ing. J. Reitstötter, Berlin-Steglitz.

Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte der Glasverspiegelung ab 1930.

Von Dr.-Ing. Walter Wagner. (Eingegangen am 20. November 1937.)

(Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel, Wien.)

Eine Arbeit über Kupferspiegel bzw. die Ausarbeitung eines Verfahrens zur Herstellung festhaftender Kupferschichten¹⁾ brachte es mit sich, die Literatur über Verspiegelungen zu studieren. Bis ungefähr Ende 1930 läßt sich das Schrifttum an Hand der Literaturzusammenstellung von M. Volmer²⁾ überblicken, allerdings sind gewisse Arten, wie Eisen- oder Sulfidspiegel dort nicht berücksichtigt. Seither hat auch dieser Teil der chemischen Technik einen weiteren Aufschwung genommen, und es ist wohl der Mühe wert, diesen übersichtlich darzustellen.

Im Vordergrund steht die Kathodenzerstäubung, die den großen Vorteil aufweist, von allgemeiner Anwendbarkeit zu sein. Weiter die Verdampfung von Metallen im Hochvakuum. Auf diesem Gebiete ist die Herstellung und Vervollkommnung der Aluminiumspiegel für astronomische Zwecke von großer Bedeutung. Man trachtet in erster Linie eine Erhöhung der Reflexion der Aluminiumoberfläche und einen Schutz atmosphärischen Einflüssen gegenüber zu erzielen. R. B. Mason³⁾ entwickelt einen elektrolytischen Pro-

zeß zur Glanzerhöhung (electrolytic brightening process), mit dem ein dem Silber ähnlicher Spiegelfaktor (85 Proz.) erreicht wird. Durch nachfolgende anodische Behandlung mit dem Alumiliteverfahren wird die Witterungsbeständigkeit erhöht. Hase⁴⁾ stellt die Spiegeleigenschaften von Aluminium und seinen Legierungen in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung dar. H. Spencer Jones⁵⁾ gibt eine Übersicht über die Vorteile von Glasspiegeln mit Aluminiumbelag für astronomische Instrumente (Teleskope). John Strong⁶⁾ beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung einer gleichmäßigen Aluminiumschichte von $0,1\mu$ Dicke auf dem Spiegel eines Teleskopes. Robley C. Williams⁷⁾ schildert die Eigenschaften von aufgedampften Aluminiumschichten über Chrom. Die Aluminium Co. of America läßt sich im Franz. P. 773680 ein Verfahren schützen, nach welchem die entsprechend vorbehandelten Teile in einem Fluor-

¹⁾ Hase, Aluminium 17, Nr. 9, 20—25.

²⁾ H. Spencer Jones, Nature 133, 552—53.

³⁾ John Strong, Physic. Rev. (2) 45, 769; Calif. Inst. of Tech.

⁴⁾ C. Williams, Physic. Rev. (2) 46, 146; Cornell- Univ. Dep. of Phys.

¹⁾ Walter Wagner, Ost. Chem.-Ztg. 1937, Nr. 19.

²⁾ M. Volmer, Glastechn. Ber. 9, H. 3 (1931).

³⁾ R. B. Mason, Iron Age 133, Nr. 5, 25—26.

borat enthaltendem Elektrolyten anodisch behandelt werden. Es bildet sich ein dünner, durchsichtiger, glänzender Überzug. Der Reflexionsfaktor steigt z. B. von 75 auf 85 Proz. Dieselbe Firma läßt sich die Herstellung von Reflektoren aus Aluminiumlegierungen und aus Aluminium mit oxydierender Oberfläche patentieren (USA. P. 1999042; Franz. P. 780582). J. D. Edwards⁸⁾ beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer diffus reflektierenden Oberfläche durch Ätzen in einer Lösung von 5 Proz. NaOH + 4 Proz. NaF; weiter den Schutz dieser Oberfläche gegen atmosphärische Einflüsse mittels des „Alzakverfahrens“, wieder besonders wichtig für Oberflächenverspiegelungen von Teleskopspiegeln. Ein nachträgliches, elektrolytisches Oxydieren vergrößert noch die mechanische Widerstandsfähigkeit. Die British Aluminium Co. (Franz. P. 798956) verbessert ebenfalls das Reflexionsvermögen. In Th. W. Hancock-Montjoy's Patent (Brit. P. 438908) ist die Herstellung von Reflektoren auf schmelzflüssigem Wege, z. B. mittels einer Legierung aus 60 Proz. Zinn, 30 Proz. Blei, 4 Proz. Kupfer, 2 Proz. Antimontrisulfid, 4 Proz. Wismut, beschrieben.

Verspiegeln mit Silber: Es lassen sich mehrere Entwicklungsrichtungen erkennen: Neue Verfahren zur Niederschlagung des Silbers aus seinen Lösungen, weiter das Aufbringen von metallischen oder nicht-metallischen Schutzschichten, schließlich Verbesserungen im Glase des Spiegels selbst.

Im Verfahren von Cosimo Conoce & Th. Conoce (Brit. P. 376122) zum Versilbern von Glühbirnen und Leuchtröhren ist wesentlich die Vorbehandlung mit verdünnter Zinnchlorürlösung und das elektrolytische Niederschlagen von Kupfer auf der Silberoberfläche. R. Swinne⁹⁾ gibt die Ansicht v. Wartenberg's wieder, der nachweist, daß die Stannochloridlösung als SnO_2 -Sol wirkt und eine festhaftende Versilberung dadurch entstehen kann, daß in der basischen Silbersalzlösung Ag_2O vorhanden ist, welches von dem sauren Zinnoxysol adsorbiert wird. M. Ermes (DRP. 590169) mischt den zur Erzeugung des Silberbelages dienenden Lösungen geringe Mengen von Zyaniden, insbesondere eine Mischung von Quecksilberzyanid und Kaliumzyanid bei. W. Peacock jr. (USA. P. 1935520) hinterlegt Spiegel mit einer Silber-Kupfer-Legierung. Hierzu sind vier Lösungen nötig, neu ist die Verwendung einer Kupfervitriollösung. M. Meltsner (USA. P. 1989764) wendet zur Versilberung neben Silbernitratlösung Aminoalkohole, wie Mono-, Di-, oder Triäthanolamin und ähnliches an. Nach Soc. Duro-Ray Ltd. (Franz. P. 785270; Öst. P. 149968) besteht die spiegelnde Schicht aus kolloidem Silber, das galvanisch mit einer Schutzschicht aus Blei oder Kupfer und Blei versehen wird. Es genügt ein 0,051 mm dicker Bleibelag.

Für die Schutzschicht werden die verschiedenartigsten Metalle vorgeschlagen, wobei auch andere Zwecke verfolgt werden: Lorenzo Fernandes (Franz. P. 705152; Ital. P. 284520) versieht die mit der Silberschicht versehene Glasplatte noch elektrolytisch mit einer weiteren aus Nickel, Chrom, Kobalt, Zink oder Legierungen dieser Metalle bestehenden Schicht. Nach H. v. Appen (Schwz. P. 130111) werden als Schutzschichten für die Silberbeläge von Spiegeln

Metall-, z. B. Bleifolien verwendet, welche mit einem leicht schmelzenden, Silber nicht angreifenden Stoff überzogen sind und durch Hitzebehandlung mit der Silberschicht vereinigt. Die Curtis Lighting Inc. (USA. P. 1977639) überzieht die Silberschicht mit einem Metall der achten Gruppe des periodischen Systems, z. B. mit Eisen, Nickel oder Kobalt, dann wird eine starke Kupferschicht aufgebracht, die mit einem Emailmaterial abgedeckt wird. Die Zwischenschicht aus einem Metall der achten Gruppe verhindert das Reißen und Loslassen von mit Kupfer hinterlegten Silberschichten an der Glasplatte.

Die Glasfabriken J. Inwald A. G. (Franz. P. 690158; CSR. P. 37990; Öst. P. 122753) verwenden ebenfalls als Schutzdecke für die reflektierende Silberschicht eine elektrolytische Nickelschicht. Seth Chapin Langdon (Brit. P. 361409) ersetzt die übliche, aus Kupfer bestehende Schutzschicht durch eine solche aus Kobalt. Die bei den Kupferbelägen beobachteten Schädigungen der Silberschicht und die ungünstige Beeinflussung des Farbtons der Spiegelbilder werden vermieden. M. Ermes (DRP. 587353) stellt wetterbeständige Spiegel so her, daß 1. die Schutzschicht aus einer Legierung von Silber mit unedlen Metallen besteht; 2. werden zur Herstellung dieser Legierungen der üblichen Reduktionslösung noch Salze der Metalle Nickel, Zink und Kupfer oder verwandter Metalle beigemischt. Die sonst nötige, galvanische Nachbehandlung ist hierdurch entbehrlich. Andere Erfinder schützen die empfindliche Silberschicht teils mit metallischen, teils mit nichtmetallischen Belägen. H. C. Burger und P. H. van Citert¹⁰⁾ schützen die Spiegel mittels einer durch Verdampfen hergestellten Quarzschicht. Die Duplate Corporation (USA. P. 1885232) überzieht den Spiegelbelag mit einer Schicht von Elektrolytkupfer, dann mit einem Zement, einem Zelluloidfilm und wieder mit einem Zement, auf welchem letzterem eine zweite Glasscheibe aufgebracht wird. Nach dem Patent der Corning Glassworks (USA. P. 1999529) wird die zu verspiegelnde Platte mit einem dünnen Metallband an den Rändern eingefaßt und die ganze Glasplatte mit einer Silber-, Platin- oder Goldschicht überzogen. Dann werden nacheinander ein Kupferüberzug, eine Graphitschicht, ein zweiter Kupferüberzug und eine daraufflebende Abdeckschicht aufgebracht. Hierdurch wird das spiegelnde Metall vollkommen von der Luft und atmosphärischen Einflüssen abgeschlossen. Die Hooker Glass and Paint. Mf. (USA. P. 2041667) stellen Spiegel durch nacheinander aufgebraachte Auflagen von Silber, Schellack, trocknenden Ölen und einem Faserverließ auf der Spiegelglasscheibe her. Die abschließend geschilderten Verfahren zur Verspiegelung mit Silber verfolgen verschiedene Zwecke: Das Patent von Foster Dee Snell (USA. P. 2038627), nach welchem man die Glasoberfläche zunächst von anhaftenden Alkalien mittels Salpetersäure reinigt, diese dann mit einer Lösung von Bleiazetat, Zinnchlorid und Thoriumnitrat behandelt, wodurch eine Adsorption von Metallionen auf dem Glase stattfindet, ermöglicht die Herstellung besonders heller Spiegel. Rudolf Ritschl (DRP. 520023 und Zus. P. DRP. 520024) läßt zur mechanischen Verfestigung und zur optischen Vervollkommnung, sowie zur Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit, auf die Silberpiegelschichten Salpetersäuredämpfe einwirken. Das

⁸⁾ J. D. Edwards, J. Soc. Motion Pic. Engr. 24, 126—32.

⁹⁾ Siehe Fußnote 2.

¹⁰⁾ H. C. Burger und P. H. van Citert, Z. f. Physik 66, 218.

Zusatzpatent erreicht dasselbe Ziel durch Einlagerung von Sauerstoff in die Spiegelschicht, indem man während oder nach dem Aufbringen der Schicht Oxydationsmittel, z. B. Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd auf diese einwirken läßt. S. Goldschmidt und E. Littmann (DRP. 544415) verhindern die Abscheidung von Silber an präparierten Flächen, indem sie basische Metallverbindungen auf der zu schützenden Fläche auftragen. Nichtblendende Spiegel können nach Trico Products Corp. (USA. P. 1862095) so hergestellt werden, daß die geglättete Rückwand der Spiegelglasplatte mit einer umlaufenden Vertiefung versehen ist. Der das Licht zurückwerfende Silberbelag der Platte bedeckt den von der Vertiefung gebildeten Innenraum und reicht in die Vertiefung hinein; die vorzugsweise schwarze Farbschicht auf der Rückseite der reflektierenden Schicht reicht über die Vertiefung hinaus. F. G. Creed und F. O. Creed (DRP. 594011) stellen Zierspiegel so her, daß auf einem durchsichtigen, aus Glas oder einer Zelluloseverbindung bestehenden Grundkörper ein gefärbter Film nach Art eines farblosen Zelluloselackes und auf diesem Film ein Niederschlag von Metall, wie Silber, haftend aufgebracht ist. Durch gewisse Zusätze zum Glas kann endlich erreicht werden, daß der Spiegel auch bei künstlicher Beleuchtung den Farbton von Tageslicht wiedergibt. Peter Schlumbohm (Brit. P. 401530; Franz. P. 737240; USA. P. 1951214) setzt geringe Mengen von CuO und Kobaltoxyd zu, oder Schwefel oder Selen. Die Société An. des Manufactures des Glaces (Franz. P. 786226) fertigt Spiegel mit Neodymoxidgehalt an, wobei der Gehalt an Ne_2O_3 bei einer 3 mm Glasschicht 1 Proz. und bei 6 mm 0,5 Proz. beträgt.

Verspiegeln mit Eisen: Eisenspiegel können nach dem Patent der Ver. Stahlwerke A.G. (Franz. P. 691557) durch thermische Zersetzung von Eisenkarbonyl gewonnen werden. Die erhitzten Gegenstände, z. B. Glasplatten, kommen in eine Kammer, die mit Eisenkarbonyldampf erfüllt ist. Hier erfolgt die Zersetzung unter Abscheidung von Eisen.

Verspiegeln mit Chrom und Chrom-Eisen-Legierungen: Die N. V. Philips Gloeilampenfabrieken stellen Glasspiegel so her (Franz. P. 777897), daß auf eine Chromstahlplatte eine Glasplatte gelegt und beide so hoch erhitzt werden, daß das Glas auf der Metallplatte haften bleibt. Nach einem anderen Verfahren derselben Firma (Brit. P. 427860) wird die Glasplatte in ein aus einer Chrom-Eisen-Legierung bestehendes Metallbad getaucht. Das etwa 2–3 cm tiefe Metallbad wird auf eine Temperatur erhitzt, daß das Glas an dem Metall haftet. Nach dem Abkühlen wird die Glasoberfläche auf die gewünschte Form geschliffen. Solche Spiegel dienen astronomischen Zwecken. N. Kreidl (CSR. P. 47420; Ost. P. 140551) läßt sich die Herstellung von Reflektoren schützen, die aus schwarzem Glas angefertigt sind. Die innere Fläche ist mit Chrom oder chromhaltigen Legierungen durch Bespritzen, Galvanisieren oder dergleichen belegt. Zwecks Erhöhung der Haftfestigkeit des Chrombelages wird eine Zwischenschicht, z. B. aus Kupfer auf galvanischem Wege aufgebracht.

Verspiegeln mit Nickel: Das erste Patent zur Herstellung von Nickelspiegeln durch Zersetzung von

Nickelkarbonyl stammt aus dem Jahre 1919 (DRP. 332770). Colin G. Fink und Walter G. King jr.¹¹⁾ beschreiben ein Verfahren, bei welchem die Nickelspiegel gleichfalls durch Zersetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gewonnen werden. Wohl sind die Spiegel etwas dunkler als Silberspiegel, reflektieren aber ebenso gut. Die erhaltenen Überzüge haften sehr fest und sind sehr widerstandsfähig. Sie leiten ausgezeichnet und können als Grundlage zur Elektroabscheidung von Chrom, Kupfer usw. dienen.

Verspiegeln mit Silizium: Nach dem Verfahren der Siemens & Halske A.G. (DRP. 395978) kommen die zu verspiegelnden Glasteile in ein Glasrohr, durch welches Siliziumwasserstoff geleitet wird. Bei ungefähr 500° erfolgt die Zersetzung; der Siliziumwasserstoff ist zweckmäßig mit Wasserstoff verdünnt.

Verspiegeln mit Metallsulfiden, insbesondere Bleisulfid: O. Hauser und E. Biesalski¹²⁾ bemerkten 1910, daß Thioharnstoff durch Alkalien in wässriger oder alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung erleidet, bei der u. a. Schwefelwasserstoff entsteht. Findet die Zersetzung bei Gegenwart von Schwermetallsalzen statt, so schlagen sich ihre Sulfide auf Glas mit einer tadellos spiegelnden Oberfläche nieder. Dies gilt vor allem für Bleisalze. G. F. Colbert und W. H. Colbert (USA. P. 1662564) stellen nichtblendende Spiegel her, indem sie die Rückseite der zu verarbeitenden Glasplatten mit Mischungen wässriger-alkoholischer Lösungen eines Salzes des Silbers, Kupfers, Nickels, Kobalts, Antimons, Thalliums, Platins oder besonders des Bleies (zweckmäßig als Bleiazetat), Natronlauge und Thioharnstoff bedecken. Der entstehende, festhaftende Belag von Metallsulfid absorbiert teilweise von der Vorderseite einfallendes Licht, so daß der Spiegel selbst in grellem Lichte nicht blendet. Ernst Beutel und Artur Kutzelnigg¹³⁾ scheiden aus einer kochenden Natrium-Blei-Thiosulfat-Lösung auf Glas, das mit verdünnter Zinnchlorürlösung gebeizt wurde, Bleisulfid in zusammenhängender, festhaftender Schicht ab. Das Schwefelblei ist in dünner Schicht mit gelb bis rotbrauner Farbe durchsichtig; Abweichungen der Interferenzfarbenfolge dünner Bleisulfidschichten von der Newton'schen Farbenskala sind durch selektive Lichtabsorption des Bleisulfids zu erklären. Die Sulfide des Silbers und Wismuts bilden ähnliche Spiegel. Die Peacock Laboratories Inc. (USA. P. 1988663; Kan. P. 352282) stellen dunkle Spiegel aus Glas durch Aufbringen einer Bleisulfidschicht her, die mit Hilfe von Bleinitrat und Thioharnstoff in alkalischer Lösung erzeugt wird.

Schließlich berichtet A. H. Pfund¹⁴⁾ über stark reflektierende Zinksulfidfilme, die das Licht zuerst reflektieren und dann durchlassen. Solche finden beim Michelson-Interferometer und in der Metallmikroskopie Anwendung.

¹¹⁾ C. G. Fink und W. G. King jr., Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 54.

¹²⁾ O. Hauser und Biesalski, Chemiker-Ztg. 1910, 1079.

¹³⁾ E. Beutel und A. Kutzelnigg, Mh. Chem. 62, 252 (1933).

¹⁴⁾ A. H. Pfund, J. opt. Soc. America 24, 99.

Mitteilungen

der

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1,
Linnéstraße 2

Anschrift für Anmeldungen und
Vereinsachen: Dozent Dr. Hans Erb-
ring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2



Anschrift für Zahlung von Mit-
gliedsbeiträgen:

Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl.,
Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

März 1938

1. Vorsitzender:

Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Thomasiusstraße 2

Stellv. Vorsitzende:

Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister:

Dr.-Ing. e. h. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer:

Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Januar-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift“ vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch A. Krause und K. Kapitańczyk:
Ernst, Mgr. Z., Assistent, Posen (Poznań, Polen),
ul. Bóznicza 16.

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:
Elvegard, Dr. Evert, Stockholm (Schweden), Kata-
rina-Bangata 66.

Adressen-Änderungen

Aktiengesellschaft für chemische Produkte vorm.
H. Scheidemandel heißt jetzt: Scheidemandel-
Motard-Werke, Aktiengesellschaft, Berlin NW7
Dorotheenstr. 35.

Biermann, Dr. Hans, früher Krefeld, jetzt Lever-
kusen a. Rh., I. G. Werk, Fabrik-Kasino.

Elöd, Prof. Dr. E., Karlsruhe i. B., Straße abändern
in Bachstr. 19.

Fischer, Dr. Ernst, früher Frankfurt a. M.-Höchst,
jetzt Offenbach a. M., Ludwigstr. 74, II.

Glosios, Dipl.-Ing. T., früher Berlin-Charlottenburg,
jetzt Budapest VI, Benczur u. 3, III.

Kinkel, Dr. E., Heilbronn a. N., Straße abändern in
Schubartstr. 14.

Klötzer, Dr. Fritz, früher Dresden, jetzt Berlin-
Baumschulenweg, Eichbuschallee 3, I.

Madaus, Dr. med. Gerhard, die Anschrift lautet:
Dresden N 6, Bautzner Str. 114.

Matthaes, Dr.-Ing. Werner, früher Berlin-Tempel-
hof, jetzt Berlin-Lankwitz, Wernshauser Str. 26.
Petersen, Dozent Dr.-Ing. habil. W., früher Frei-
berg i. Sa., jetzt Clausthal-Zellerfeld I, Berg-
akademie, Aufbereitungslaboratorium.

Schering-Kahlbaum A. G., heißt jetzt: Schering
A. G., Berlin N 65, Müllerstr. 170/172.

Spinnstofffabrik Zehlendorf A. G., Anschrift:
Berlin-Zehlendorf, Postfach.

Tiedemann, Dr. Erwin, früher Tilsit, jetzt Darm-
stadt, Frankensteinstr. 35.

Ubbelohde, Prof. Dr. Leo, nachstehende Anschrift
verwenden: Berlin-Charlottenburg 2, Garten-
ufer 1.

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. P. A. Thiessen wurde zum
Leiter der Fachgliederung „Chemie und physikalische
Chemie“ im Reichsforschungsrat berufen. Die Leitung
der Fachgliederung „Organische Werkstoffe“ verbleibt
bei Prof. Thiessen bis zur Berufung eines neuen
Leiters dieser Fachgliederung.

Boston (U.S.A.). Das XV. Colloid-Sympo-
sium der amerikanischen Fachgenossen wird vom
9.—11. Juni stattfinden. Prof. Wo. Ostwald-
Leipzig wurde dazu eingeladen und wird einen zu-
sammenfassenden Vortrag halten über die neuere
A.K.-Theorie der Elektrolytkoagulation schwach sol-
vatisierter Sole.

Bristol. Die Faraday-Society hält ihre dies-
jährige Tagung vom 11.—13. April in Bristol ab.

Hamburg. Dr. J. Frers, wissenschaftl. Assistent
am Chemischen Staatsinstitut, wurde zum Leiter der
Dozentenschaft an der Hanseatischen Universität
Hamburg ernannt.

Helsingfors. Dr. G. Komppa, ehem. Prof. der
Chemie, wurde von der finnischen Chemikergesellschaft
zum Ehrenmitglied ernannt.

Jena. Dr. H. Immendorff, emer. Prof. für
Agrikulturchemie an der Universität Jena, verstarb
im Alter von 79 Jahren. (Fortsetzung umstehend.)

*Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-
Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung*

Leipzig. Dr. phil. Gustav Reddelien, a. o. Prof. für organische Chemie an der Universität und Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums der I. G. Farbenindustrie A.-G. Wolfen, ist im Alter von 55 Jahren gestorben.

Dr. phil. habil. L. Wolf wurde die Dozentur für Chemie in der philosophischen Fakultät der Universität Leipzig verliehen.

München. Dr. Ing. habil. W. Siedel wurde die Dozentur für das Fach Organische Chemie in der Fakultät für Chemie der Technischen Hochschule München verliehen.

Münster i. W. Dem nb. ao. Prof. Dr. Fritz Micheel wurde unter Ernennung zum ao. Prof. in der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster der Lehrstuhl für organische Chemie übertragen. Prof. Micheel war Assistent am Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin-Dahlem.

Rostock i. M. Prof. Dr. Friedrich v. Krüger, der frühere Leiter der Physiologisch-chemischen Abteilung des Physiologischen Instituts der Universität, ist im 76. Lebensjahr gestorben.

Wien. Generaldirektor Dr. Dr. h. c. Dr.-Ing. h. c. F. Bergius, Heidelberg, und Prof. Dr. E. Späth, Vorstand des II. Chemischen Instituts der Universität Wien, wurden auf der Hauptversammlung des Niederösterreichischen Gewerbevereins die Wilhelm-Exner-Medaille verliehen.

Die Mitgliedsbeiträge für 1938

sind seit 1. Januar ds. Js. fällig. Sie betragen wiederum nur

RM 3.— für Einzelmitglieder,

„ 1.50 „ nicht promovierte Studenten und akademische Assistenten,

„ 10.— „ Firmen und Institute.

Wir bitten um nunmehrige möglichst sofortige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 347 60.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben und daher noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1937 sind, bitten wir, diesen jetzt sofort mit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend eingehen, müssen zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen werden.

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder erneut darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

QUALITÄT und Präzision



Diese beiden Eigenschaften führten
IDEAL und ERIKA
zur Weltgeltung.



A.G. VORM. SEIDEL & NAUMANN · DRESDEN

Reagenzien Feinchemikalien und wissenschaftliche Präparate

liefert seit über 70 Jahren in größter Reinheit

Dr. Theodor Schuchardt G.m.b.H., Chemische Fabrik, Görlitz

Telegramm-Adresse: Schuchardt Görlitz



Membranen

Jeder Porenweite nach Zsigmondy-Bachmann

Membranapparaturen

nach Zsigmondy, Thiesen

Uni-Apparatur

nach Prof. Manegold

Für Dialyse, Osmose, Filtration

Verlangen Sie Liste Fili 8

Membranfilter-Ges. m. b. H. Göttingen

A. Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt vom Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichung lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführ. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko! B. **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C. **EINZUG** von **FORDERUNGEN!** (Als Inkassobüro zugelassen!)

„**HANDELS-RAT**“ R. Sommer & Co.

Auskunfts- und Inkassobüro, Postanschrift: Leipzig S. 36

Aus deutschen Rohstoffen

wurde ein neues, synthetisches Produkt geschaffen: die „**TYLOSE**“. Das neue Kolloid dient vorteilhaft als Bindemittel, Emulgiermittel, Dispergiermittel, Verdickungsmittel. Tylose läßt sich mit gutem Erfolg an Stelle von ausländischen Pflanzenschleimen (Tragant usw.) verwenden. Fordern Sie auch nähere Erläuterungen über

»TYLOSE«

Alleinhersteller: Kalle & Co. Aktiengesellschaft
Wiesbaden-Biebrich

Zu beziehen durch die Farben-Vertretungen
der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Chemie-Literatur:

neu und alt

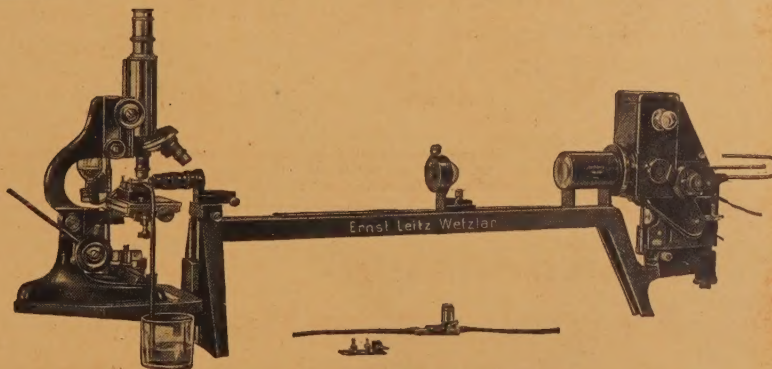
in großer Auswahl:

Hugo Blanck, Chemiebuchhandlung,

Berlin-Charlottenburg 2, Knesebeckstraße 94

Spezialkataloge gratis!

Leitz Spaltultramikroskop



mit lichtstarkem Beleuchtungsobjektiv und staubdicht abgeschlossenem Präzisionsspalt mit Einstellung der Länge und Breite. Auseinandernehmbare kittlose Quarzküvette, Mikro-Küvette zur Untersuchung von Flüssigkeiten in geringsten Mengen und Glasküvette zur Messung kataphoretischer Geschwindigkeiten.

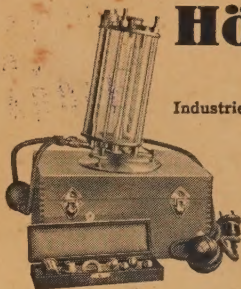
Verlangen Sie die ausführliche Druckschrift!

Ernst Leitz, Wetzlar, Abt. Mikro

Höppler - Viskosimeter

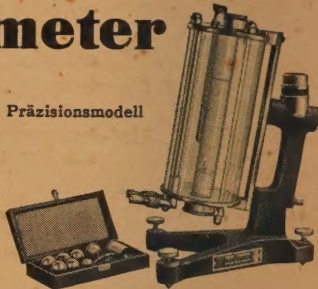


Industriemodell



D. R. P.

Präzisionsmodell



Der von Wissenschaftlern, Praktikern und staatlichen Instituten anerkannte Absolutzähigkeitsmesser von Weltruf. Von allen bisher bekanntgewordenen Viskosimetern besitzt das

Höppler - Viskosimeter
den grössten Messumfang und die höchste Messgenauigkeit.

Messbereich: 0,01 bis 1000 000 Centipoise (d. h. Gase und alle Flüssigkeiten sowie Pasten, Emulsionen usw. bis zur Konsistenz eines soeben noch fließenden Teers).

Messgenauigkeit: $\pm 0,1$ bis $\pm 0,5\%$ absolut.

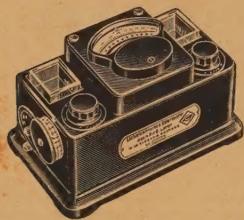
Messergebnis: im absoluten Maßsystem (Centipoise).

Temperaturbereich: von -30° bis $+100$ bzw. 150° C.

Zur amtlichen Eichung bei der **Physikalisch-Technischen Reichsanstalt** zugelassen.

Angebot, Literatur und Prüfungsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch
Gebr. Haake, Medingen bei Dresden Abteilung Apparatebau.

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Dahlem, Gargstr. 45/47 FERNRUF: 764939



Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin

Briefadresse:
Berlin NW 87
Wegelystraße 1



Telegramm-
adresse:
Porzellane Berlin

Geräte für Filtration und Dialyse

Ultrafiltriergeräte nach Bechhold-König D. R. P.

für die Ultrafiltration und Elektro-Ultrafiltration

Porzellan-Filtriertiegel, -Filtrierstäbchen D. R. P.

glühbeständig, gewichtskonstant

Nutschen mit auswechselbaren Sieb- oder porösen Schalen
dicht aufeinandergeschliffen, D. R. P.

Heizbare Nutschen mit Bodenheizung D. R. P.

Filtrierkerzen — Ballonfilter Porzellane für Zentrifugen

Kataloge und Angebote auf Verlangen kostenlos

Soeben erschienen:

Piezelektrizität des Quarzes

Von Dr. Adolf Scheibe, Oberregierungsrat als Mitglied b. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt Berlin. XII und 233 Seiten, mit 175 Abbildungen. — Preis broschiert RM 20.—, gebunden RM 21.—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 46)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei über Walther, Motortreibmittel.